

Almir Turazi

**METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DE GRAU DE
DEGRADAÇÃO E REJUVENESCIMENTO DE SUPERLIGAS À
BASE DE NÍQUEL**

Tese submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau
de Doutor em Ciência e Engenharia
de Materiais.

Orientador: Prof. D.Sc. Carlos
Augusto Silva de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr.Eng. Carlos
Enrique Niño Bohórquez

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Turazi, Almir

Metodologia de avaliação de grau de degradação e
rejuvenescimento de superligas à base de níquel / Almir
Turazi ; orientador, Carlos Augusto Silva de Oliveira ;
coorientador, Carlos Enrique Niño Bohórquez. -
Florianópolis, SC, 2014.
197 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Superligas à
base de níquel. 3. Precipitados coerentes. 4.
Rejuvenescimento microestrutural. I. Oliveira, Carlos
Augusto Silva de. II. Bohórquez, Carlos Enrique Niño. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Almir Turazi

**METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DE GRAU DE
DEGRADAÇÃO E REJUVENESCIMENTO DE SUPERLIGAS À
BASE DE NÍQUEL**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 07 de outubro de 2014.

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.Eng.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Carlos A. S. de Oliveira, D.Sc.
Orientador
UFSC

Prof. Sérgio S. M. Tavares, D.Sc.
UFF

Prof. Alexandre da S. Rocha, Dr.Eng.
UFRGS

Prof. César E. da Costa, Dr.Eng.
UDESC

Prof. Pedro A. N. Bernardini, Dr.Eng.
UFSC

Prof. Rolf B. Schroeter, Dr.Eng.
UFSC

Coorientador:

Prof. Carlos E. N. Bohórquez, Dr.Eng.
UFSC

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Carlos Augusto Silva de Oliveira, pela orientação, oportunidade, convívio e incentivo.

Ao Professor Carlos Enrique Niño Bohórquez, pela orientação e conhecimento compartilhado.

Aos professores da área de metais do PGMAT, e aos professores da Engenharia de Materiais/ UFSC, por passarem conhecimentos indispensáveis para minha formação.

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade de realização deste curso e obtenção do grau de doutor.

À empresa Tractebel Energia S.A. e à ANEEL (agência nacional de energia elétrica), pelo financiamento do projeto onde esta tese está incluída.

Ao engenheiro Franco Wronski Comeli, M.Eng., pelo incentivo e por tornar possível o projeto.

A CAPES, pela bolsa de doutorado.

Aos colegas do laboratório de conformação mecânica - UFSC, pelo convívio e auxílio na realização dos ensaios.

Aos bolsistas do laboratório central de microscopia eletrônica - UFSC, responsáveis pelo ensaio no MEV e MET, contribuindo muito para este trabalho.

À minha mãe, Irene, e a minha tia, Dinah, pela confiança, incentivo, apoio, carinho e por tornarem possível a minha formação como doutor em engenharia.

Ao meu pai, Ceir Turazi.

Aos meus irmãos, Juliana e Julian, pelos conselhos.

Aos familiares, colegas e amigos pelo convívio e apoio durante esta etapa da minha vida.

E a todos aqueles que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

A mente que se abre a uma idéia, jamais voltará
ao seu tamanho original.

(Albert Einstein)

RESUMO

A microestrutura de superligas à base de níquel é constituída de grande quantidade de precipitados coerentes (γ') com a matriz (γ), conferindo excelentes propriedades em elevadas temperaturas de trabalho. No entanto, após longos períodos de serviço em elevadas temperaturas e tensões, a microestrutura destas ligas não se mantém em equilíbrio e os precipitados γ' crescem e perdem a coerência com a matriz. Uma forma utilizada para aumentar a vida destes materiais é a realização de tratamentos térmicos intermediários para restauração microestrutural e aumento da vida em serviço dos componentes. A eficiência destes tratamentos térmicos é função dos ciclos térmicos de solubilização e reprecipitação de γ' . O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para avaliação da degradação das superligas à base de níquel IN-738 e GTT-111, utilizadas em pás do primeiro estágio de turbinas de geração de energia termoelétrica a gás, através do estudo da cinética microestrutural ocorrida durante envelhecimento e durante tratamentos térmicos de rejuvenescimento. A liga IN-738 foi analisada a partir de amostras envelhecidas em serviço e submetidas a tratamentos de rejuvenescimento em laboratório. A liga GTD-111 foi envelhecida artificialmente em laboratório por 2000 horas em 1000°C e também submetida a tratamentos de rejuvenescimento. Análises foram realizadas ao longo de todo o processo de envelhecimento e rejuvenescimento, utilizando-se microscópio ótico, eletrônico de varredura, eletrônico de transmissão e dureza vickers. Análises realizadas na liga GTD-111 mostraram que durante o envelhecimento artificial o tamanho de γ' variou de 0,20 μm^2 nas amostras sem envelhecimento para 0,99 μm^2 após 2000 horas de envelhecimento e a microdureza variou de 417 para 320 HV, respectivamente. A equação da “teoria do coalescimento de gama linha” foi determinada e pode ajudar na avaliação do grau de envelhecimento e do tempo para rejuvenescimento das pás de turbinas em serviço. Os tratamentos térmicos de rejuvenescimento seguiram três etapas: solubilização (com temperaturas de 1125, 1150, 1175 e 1190°C), pré-precipitação (1055 e 1120°C) e reprecipitação (845°C). Nos tratamentos realizados na liga IN-738 envelhecida em serviço, a temperatura de solubilização de 1125°C não apresentou total dissolução de γ' . Com uma temperatura de solubilização de 1190°C as partículas de γ' , ao final do tratamento, apresentaram-se mais grosseiras, porém, coerentes com a matriz γ , apresentando valores de dureza superiores (435 HV) em relação aos tratamentos com temperaturas de solubilização de 1175°C (426 HV) e 1150°C (400 HV). No rejuvenescimento da liga

GTD-111 envelhecida artificialmente, o tratamento térmico de solubilização a 1150°C não gerou total dissolução de γ' , e seu tamanho, ao final de todo o tratamento, apresentou uma distribuição bimodal com partículas grosseiras e finas. Nos tratamentos com solubilização a 1175 e 1190°C, γ' apresentou-se refinado e homogêneo. Partículas coerentes foram verificadas no segundo caso, onde um grau mais avançado de precipitação ocorreu devido a temperatura superior de pré-precipitação (1120°C) além do maior valor de dureza (460 HV).

Palavras-chave: Superligas a base de Níquel; Fase γ' ; Tratamentos de rejuvenescimento.

ABSTRACT

The microstructure of nickel-based superalloys consists of large amounts of gamma-prime precipitates coherent with the gamma matrix, giving excellent properties at elevated operating temperatures. Nevertheless, after long service periods under such conditions, the microstructure of these alloys is not in equilibrium, the γ' precipitates grow and loose coherence with the matrix. One manner used to extend the life of these materials is to perform intermediate thermal treatments for microstructural recovery encreasing the life of components. Thermal cycles for γ' dissolution and re-precipitation define the efficiency of thermal treatments. The objective of this study was to develop a methodology for evaluating the degradation of nickel-based superalloys IN-738 and GTT-111, used in blades of the first stage of gas turbines, by studying the microstructural kinetics occurred during aging and rejuvenation treatments. IN-738 alloy was analyzed from samples aged in service and subjected to rejuvenation treatments in the laboratory. The GTD-111 alloy was aged artificially in the laboratory by 2000 hours at 1000°C and also undergo rejuvenation treatments. Analyses were performed throughout the process of aging and rejuvenation, using optical, scanning electron, transmission electron microscopy and vickers hardness. Analyses performed in GTD-111 alloy showed that during artificial aging the size of γ' was $0.20\ \mu\text{m}^2$ in samples without aging for $0.99\ \mu\text{m}^2$ after 2000 hours of aging and hardness ranged from 417 to 320 HV, respectively. The equation of the "gama prime coarsening theory" was determined and can help in assessing the degree of aging and the time for rejuvenation of turbine blades in service. The rejuvenation heat treatments followed three steps: solution (at 1150, 1175 and 1190°C), pre-precipitation (at 1055 and 1120°C) and re-precipitation (at 845°C) treatments. In the treatments performed in the IN-738 alloy aging in service, the solution treatment at 1125°C showed no total dissolution of γ' . For the solution treatment at 1190°C the γ' particles had become coarser, but coherent with the γ matrix, with greater hardness values (435 HV) than solution treatments at 1175°C (426 HV) and 1150°C (400 HV). In the rejuvenation of artificially aged GTD-111 alloy, for the solution treatment at 1150°C total dissolution of γ' particles did not occur and its size presented a bimodal distribution with coarse and fine particles at the end of the whole treatment. For the solution treatments at 1175 and 1190°C the γ' particles were fine and homogeneous. Coherent particles were observed in the second case, in addition to the higher value of hardness (460 HV), where a more

advanced degree of precipitation occurred because the higher pre-precipitation temperature (1120°C).

Key words: Ni-based superalloy; phase γ' ; rejuvenation treatments.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Limite de escoamento em alta temperatura para vários materiais. As linhas pontilhadas indicam valores de resistência a compressão. Estes dados não devem ser utilizados na seleção de materiais para fluência (ASM Specialty Handbook, 2002).	35
Figura 2.2- Relação da tensão para ruptura após 100 h com a temperatura para várias ligas (ASM Specialty Handbook, 2002).	35
Figura 2.3- Turbina a gás: a) modelo; b) materiais utilizados (Gabaldo, 2011).	37
Figura 2.4- Variação da resistência específica “ S_r/ρ ” (limite de resistência/ densidade), em função da temperatura, de algumas ligas metálicas (adaptado de El-Bagoury e Nofal, 2010).	37
Figura 2.5 - Curva típica de deformação em função do tempo (Yao et al, 2007).	43
Figura 2.6- Mapa dos mecanismos de deformação para o níquel puro (Frost e Ashby, 1982).	44
Figura 2.7- (a) Deslizamento no contorno do grão sem a formação de vazios; (b) nucleação de cavidades - interface entre três grãos; (c) sequência de formação de cavidades ao longo do tempo (nucleação, crescimento e coalescimento) (Viswanathan, 1995).	45
Figura 2.8 – Efeitos da fluência em palhetas de turbinas: a) Deformação por fluência intergranular (Comitee, 1991); b) Fratura por fluência em região com concentrador de tensão (ASM Metals Handbook 11, 2002).	45
Figura 2.9- Características de um mecanismo básico de turbinas a gás (Reed, 2006).	47
Figura 2.10- Turbina a gás industrial de médio desempenho (Boyce, 2011).	48
Figure 2.11- Turbina a gás industrial recuperativa de médio porte (Boyce, 2011).	49
Figura 2.12- Componentes de turbinas a gás (Soares, 2008).	50
Figura 2.13- Esquema de uma pequena turbina a gás utilizada em helicópteros (Boyce, 2011).	51

Figura 2.14- Rotor de turbina com alta razão de pressão (Boyce, 2011). ...	51
Figura 2.15- Câmara de combustão - um dos primeiros modelos fabricados (adaptada de Soares, 2008).	52
Figura 2.16- Turbina com três estágios de expansão e um veio motor (adaptada de Soares, 2008).	53
Figura 2.17- Relação dos metais de transição e suas estruturas cristalinas (Reed, 2006).	57
Figura 2.18- Correlação entre a energia de ativação para fluência e a energia de ativação para a difusão de diversos materiais (Reed, 2006).	59
Figura 2.19- Valores da difusividade na temperatura de fusão para várias estruturas cristalinas (Reed, 2006).	60
Figura 2.20- Energia de ativação normalizada para difusão de várias estruturas cristalinas (Reed, 2006).	61
Figura 2.21. Aumento da temperatura de trabalho com relação ao desenvolvimento dos materiais das pás de turbinas (Boyce, 2011 e Schilke, 2004).	62
Figura 2.22- Pás com tecnologia de resfriamento por ar (Schilke, 2004). ..	63
Figura 2.23- Evolução das propriedades em fluência, de superligas a base de níquel, ao longo dos anos (Reed, 2006)).	64
Figura 2.24- Microestruturas de componentes policristalinos, monocristalinos e com solidificação direcional (adaptado de Reed, 2006, e El-Bagoury e Nofal, 2010).	69
Figura 2.25- Pás móveis fundidas (Schilke, 2004).	70
Figura 2.26- Pás fixas fundidas (Schilke, 2004).	71
Figura 2.27-. Pás obtidas por solidificação direcional (Schilke, 2004).	71
Figura 2.28- Comparação entre as propriedades da liga GTD-111 DS e equiaxial (Schilke, 2004).	72
Figura 2.29- Vida em fadiga de baixo ciclo das principais ligas utilizadas no primeiro estágio de turbinas a gás (Schilke, 2004).	74
Figura 2.30- Melhoria da capacidade em altas temperaturas em função do desenvolvimento do processo de solidificação da liga GTD-111 (Schilke, 2004).	74
Figura 2.31- Precipitação de γ' na matriz γ (El-Bagoury e Nofal, 2010). ..	76

Figura 2.32- Carbetto MC em superliga a base de Ni. (Lvova, 2006).	77
Figura 2.33- Microestrutura da liga GTD-11 – filme de M23C6 no contorno de grão (Lvova, 2006)	78
Figura 2.34- Região do contorno de grão da liga GTD-111 – Fase γ' eutética. (El Bagoury, 2010)	80
Figura 2.35- a) Diagrama de equilíbrio Ni-Al experimental; b) Detalhe da região próxima da composição eutética. O intervalo de temperatura entre a reação peritética ($\gamma+L \leftarrow \rightarrow \gamma'$) e a região eutética metastável ($L \leftarrow \rightarrow \gamma+\beta$) é de 0,9°C; entre a reação peritética ($\gamma+L \leftarrow \rightarrow \gamma'$) e a reação eutética estável ($L \leftarrow \rightarrow \gamma'+\beta$) é de 1,4°C (adaptada de Durrand-Charre, 1997).	82
Figura 2.36- Diagrama de equilíbrio Ni-Al computadorizado (adaptada de Durrand-Charre,1997).	83
Figura 2.37- Resistência à fluência (100h a 125MPa) de várias superligas em função da fração volumica de γ' (adaptada de Durrand-Charre, 1997).	87
Figura 2.38- Precipitados γ' e carbonetos em uma superliga (Meyers e Chawla, 2009).	88
Figura 2.39- Comparação da tensão de escoamento do níquel TD endurecido por dispersão de thoria com duas superligas à base de níquel endurecidas por precipitação (IN-792 e MAR-M-200 DS) (Meyers e Chawla, 2009).	89
Figura 2.40- Principais mecanismos de endurecimento em superligas à base de níquel (Sims e Hagel, 1972).	90
Figura 2.41- Envelhecimento da superliga monocristalina MAR M-200; (a) configuração original de precipitados gama linha nos três eixos ortogonais do cubo; (b) deformação por fluência em 980°C por 28 horas ao longo da direção [010], levando ao coalescimento de precipitados ao longo da direção de carregamento (Glatzel, 1994).	91
Figura 2.42- Curvas de variação de massa em função do tempo de envelhecimento das superligas de níquel IN738 e B-1900, em presença de Na2SO4 e ar a 1000°C (Pettit e Meier, 1984).	93
Figura 2.43- Microscopia eletrônica de transmissão mostrando a precipitação de γ' na liga Nimonic 115 submetida a 1145°C por 24 horas. (i) partícula γ' com forma cúbica, (ii) zona livre de precipitados e (iii) fina dispersão esférica de γ' (Reeds, 2006).	94

Figura 2.44- Esquema ilustrando o desenvolvimento da morfologia da fase gama linha durante envelhecimento: esquerda, projeção ao longo de {111}; direita, {001} (Reeds, 2006).	94
Figura 2.45- Palheta de uma turbina a gás, mostrando a micrografia da parte alterada e não alterada da microestrutura da superliga de níquel (Macedo, 2005). O aumento utilizado nas micrografias foi de 5000 X. ...	95
Figura 2.46- Ilustração esquemática do coalescimento das partículas da fase- γ' : (a) as partículas alinham-se e iniciam o coalescimento; (b) o coalescimento continua e formam-se redes de discordâncias interfaciais; (c) conclui-se o coalescimento e atinge-se a perda total de coerência das partículas (Durrand-Charre, 1997).	96
Figura 2.47 – Variação de $\ln(K^3T)$ em função do inverso do tempo para o coalescimento de γ' na liga GTD-111.	99
Figura 2.48- Curvas dos ensaios de fluência realizados para envelhecimento da superliga IN-738 (Stevens e Flewitt, 1981).	107
Figura 2.49- Micrografias da liga GTD-111 na condição original (a) e após 2000 horas em 850°C (b) (adaptado de Cortez, 2014).	109
Figura 2.50- Resultados da variação do tamanho de partículas γ' (a) e da dureza (b) da liga GTD-111 (adaptado de Cortez, 2014).	109
Figura 2.51- Microestruturas obtidas após tratamentos de rejuvenescimento: (a) Tratamento 1 (solubilização 1 e 2 a 1175°C/ 2h; pré-precipitação a 1055°C/ 2h e precipitação a 845°C/ 24h); (b) Tratamento 2 (1175°C; 1120°C e 845°C); (c) Tratamento 3 (1190°C; 1120°C e 845°C) (adaptado de Cortez, 2014).	110
Figura 2.52- Resultados do tamanho de partículas e de dureza após tratamentos de rejuvenescimento da liga GTD-111 (adaptado de Cortez, 2014).	110
Figura 2.53- Imagens, obtidas por MEV, das microestruturas após ciclos de tratamentos de reprecipitação (Wangyao et al, 2006).	112
Figura 2.54- Relação entre tamanho de partículas γ' e dureza nas condições de tratamento térmico de reprecipitação (Wangyao et al, 2006).	113
Figura 2.55- Relação entre fração volumétrica de γ' e dureza nas condições de tratamento térmico de reprecipitação (Wangyao et al, 2006).	113
Figura 2.56- Micrografias obtidas por MEV: a) amostra exposta a longo período em serviço; b) amostra que recebeu tratamento de rejuvenescimento; c) amostra tratada e envelhecida por 2500 horas a 900°C;	

d) amostra tratada e envelhecida por 2500 horas a 1000°C (Wangyao et al, 2009).	115
Figura 2.57- Micrografias via MEV mostrando o coalescimento de γ' : a) 871°C, 50 h; b) 871°C, 5000 h; c) 871°C, 10000 h; d) 927°C, 50 h; e) 927°C, 5000 h; f) 927°C, 10000 h; g) 982°C, 50 h; e) 982°C, 5000 h; f) 982°C, 10000 h. (Choi et al, 2008).	116
Figura 2.58- Micrografias via MEV mostrando a decomposição de MC no contorno de grão: a) 871°C, 2000 h; b) 927°C, 2000 h; c) 982°C, 2000 h; d) 871°C, 10000 h; e) 927°C, 10000 h; f) 982°C, 10000 h. (Choi et al, 2008).	117
Figura 3.1- Pá da liga GTD-111 fornecida sem entrar em serviço.	120
Figura 3.2- Pás da liga IN-738 após 11000 horas em serviço.	120
Figura 3.3- Etapas da realização da pesquisa.	121
Figura 3.4- Sequência de tratamento de imagem através do software ImageJ: a) micrografia obtida por MEV; b) reconhecimento das partículas por diferença de contraste; c) contagem de partículas com cálculo automático das áreas.	124
Figura 4.1- Microestruturas da liga IN-738 na condição “novo” – “a” e “c” (MEV) e “e” (MO); e após 11000 horas em serviço – “b” e “d” (MEV) e “f” (MO). (ataque: 61% Ácido Lático, 36% HNO ₃ e 3% HF).	127
Figura 4.2- Variação do tamanho médio das partículas de γ' (a); da fração de γ' por área (b) e da microdureza Vickers (c) da liga IN-738 no estado original (base da pá) e após 11.000 horas em serviço (ponta da pá).	129
Figura 4.3- Mapa de composição química na região de contorno de grão de amostra da liga IN-738 envelhecida em serviço (11000 horas).	130
Figura 4.4- Micrografias obtidas por microscópio óptico da liga GTD-111: a) material novo -seção longitudinal; b) material novo - seção transversal; c) 38000 h em serviço - longitudinal; e d) 38000 h em serviço - transversal.	132
Figura 4.5- Micrografias obtidas por microscopia óptica da liga GTD-111: a) material novo/ região central de um grão; b) material novo/ carbonetos dispersos no interior dos grãos (MC); c) material novo/ fases interdendríticas; d) material com 38000 h em serviço/ precipitados contínuos no contorno de grão (M ₂₃ C ₆).	133
Figura 4.6- Micrografias da liga GTD-111 na condição novo (carbonetos). Imagens da mesma região com diversas ampliações.	134

Figura 4.7- Análise pontual de composição química do precipitado.	134
Figura 4.8- Micrografias da liga GTD-111 com 38000 horas de serviço (carbonetos primários). Imagens da mesma região com diversas ampliações.	135
Figura 4.9- Análise pontual de composição química do precipitado.	135
Figura 4.10- Micrografias da liga GTD-111 com 38000 horas de serviço (região interdendrítica). Imagens da mesma região com ampliações diversas.....	136
Figura 4.11- Mapa de composição química na região de contorno de grão de amostra envelhecida em serviço.	137
Figura 4.12- Microestruturas de palhetas da liga GTD-111: a) Material novo; b) após 38.000 h em serviço.	138
Figura 4.13- Variação do tamanho médio das partículas de γ' (a); da fração de γ' por área (b) e da microdureza Vickers (c) da liga GTD-111 sem uso (novo) e após 38000 horas em serviço.	139
Figura 4.14- Análise via MET da amostra GTD-111 na condição “nova”: a) e b) Região com precipitados coerentes; c) e d) precipitados com seus padrões de difração.	140
Figura 4.15- Micrografias das amostras envelhecidas artificialmente a 1.000°C por: a) 250 h; b) 500 h; c) 750 h; d) 1000 h; e) 1250 h; f) 1500 h; g) 1750 h; h) 2000 h.	141
Figura 4.16- Variação do tamanho médio de partículas γ' durante simulação de envelhecimento.	143
Figura 4.17- Variação da fração por área de partículas γ' durante simulação de envelhecimento.	143
Figura 4.18- Variação da microdureza Vickers durante simulação de envelhecimento.	143
Figura 4.19- Variação do tamanho de partículas em função do tempo (medida e calculada através da teoria do coalescimento) da superliga GTD-111 envelhecida em laboratório.	145
Figura 4.20- Comparação da previsão para a variação do tamanho de partículas em função do tempo da amostra envelhecida em serviço com envelhecimentos simulados em laboratório da liga GTD-111.	146

Figura 4.21- Variação do $\ln(K^3T)$ em função do inverso do tempo para o coalescimento ocorrido com a liga GTD-111 durante envelhecimentos simulados.).	148
Figura 4.22- Variação do $\ln(K^3T)$ em função do inverso do tempo para o coalescimento ocorrido com a liga GTD-111 durante envelhecimento em serviço (considerando-se a temperatura de serviço de 900°C).	149
Figura 4.23- Variação do $\ln(K^3T)$ em função do inverso do tempo para o coalescimento ocorrido com a liga GTD-111 durante envelhecimento em serviço (considerando-se a temperatura de serviço de 800°C).	150
Figura 4.24- Micrografias (MO) da liga GTD-111 envelhecida em laboratório: (a) 500; (b) 1500 e (c) 2000 horas em 1000°C. Esquerda - menor ampliação; Direita – maior ampliação.	151
Figura 4.25 - Micrografias da liga GTD-111 com 250 horas em 1000°C. Imagens da mesma região com ampliações diferentes.	152
Figura 4.26 Mapa de composição química da liga GTD-111 envelhecida por 250 horas em 1000°C. Carbonetos primários.	152
Figura 4.27 - Micrografias da liga GTD-111 com 1750 horas em 1000°C. Imagens da mesma região com ampliações diferentes.	153
Figura 4.28- Mapa de composição química na região de contorno de grão de amostra envelhecida por 1750 horas em 1000°C.	153
Figura 4.29- Imagens obtidas por MET da amostra envelhecida por 750 horas a 1000°C: a) Campo claro; b) Padrão de difração; c) Campo escuro do plano MC (400) -1; d) Campo escuro do plano MC (400) – 2; e) Campo escuro do plano $M_{23}C_6$ (531).	154
Figura 4.30- Micrografias (MO) da liga IN-738 durante tratamento TR1: a) Solubilização a 1125°C por 2 h; b) Reprecipitação a 845°C por 24 h.	155
Figura 4.31- Micrografias (MO) da liga IN-738 durante tratamento TR2: a) Solubilização 1; b) Solubilização 2; c) Pré-precipitação; d) Reprecipitação.	156
Figura 4.32- Micrografias (MO) da liga IN-738 durante tratamento TR3: a) Solubilização 1; b) Solubilização 2; c) Pré-precipitação; d) Reprecipitação.	156
Figura 4.33- Micrografias (MO) da liga IN-738 durante tratamento TR4: a) Solubilização 1; b) Solubilização 2; c) Pré-precipitação; d) Reprecipitação.	157

Figura 4.34- Micrografias (MO) da liga IN-738 durante tratamento TR5: a) Solubilização 1; b) Solubilização 2; c) Pré-precipitação; d) Reprecipitação.	157
Figura 4.35- Micrografia (MEV) da região intermediária entre CG e interior do grão de amostra solubilizada (TR3).	158
Figura 4.36- Micrografias (MEV) da liga IN-738 submetida ao tratamento TR1: a) solubilização; b) reprecipitação.	158
Figura 4.37- Micrografias (MEV) da liga IN-738 submetida ao tratamento TR2: a) solubilização 1; b) solubilização 2; c) pré-precipitação; d) reprecipitação.	159
Figura 4.38- Micrografias (MEV) da liga IN-738 submetida ao tratamento TR3: a) solubilização 1 (1150°C); b) solubilização 2; c) pré-precipitação; d) reprecipitação.	159
Figura 4.39- Micrografias (MEV) da liga IN-738 submetida ao tratamento TR4: a) solubilização 1 (1175°C); b) solubilização 2; c) pré-precipitação; d) reprecipitação.	160
Figura 4.40- Micrografias (MEV) da liga IN-738 submetida ao tratamento TR5: a) solubilização 1 (1190°C); b) solubilização 2; c) pré-precipitação; d) reprecipitação.	160
Figura 4.41- Variação do tamanho médio de partículas γ' durante tratamentos de rejuvenescimento da liga IN-738.	163
Figura 4.42- Variação da fração de partículas γ' por área durante tratamentos de rejuvenescimento da liga IN-738.	164
Figura 4.43- Variação da microdureza durante tratamentos de rejuvenescimento da liga IN-738.	165
Figura 4.44- Mapa de composição química da liga IN-738 submetida ao tratamento de rejuvenescimento TR5.	166
Figura 4.45- Micrografias (MO) da liga GTD-111 submetida a tratamentos de rejuvenescimento.	167
Figura 4.46- Micrografias da liga GTD-111 durante tratamento de rejuvenescimento TR6: a) solubilização 1; b) solubilização 2 ; c) pré-precipitação; d) 2 h de reprecipitação; e) 6 h; f) 12 h; g) reprecipitação completa (24 h).	168
Figura 4.47- Micrografias da liga GTD-111 durante tratamento de rejuvenescimento TR7: a) solubilização 1; b) solubilização 2 ; c) pré-	

precipitação; d) 2 h de reprecipitação; e) 6 h; f) 12 h; g) reprecipitação completa (24 h).	169
Figura 4.48- Micrografias da liga GTD-111 durante tratamento de rejuvenescimento TR8: a) solubilização 1; b) solubilização 2 ; c) pré-precipitação; d) 2 h de reprecipitação; e) 6 h; f) 12 h; g) reprecipitação completa (24 h).	170
Figura 4.49- Variação do tamanho médio de partículas γ' durante os tratamentos de rejuvenescimento da liga GTD-111: a) TR6; b) TR7; c) TR8.	173
Figura 4.50- Variação da fração de partículas γ' por área durante os tratamentos de rejuvenescimento da liga GTD-111: a) TR6; b) TR7; c) TR8.	174
Figura 4.51- Variação da dureza durante os tratamentos de rejuvenescimento da liga GTD-111: a) TR6; b) TR7; c) TR8.	175
Figura 4.52- Imagens obtidas por MET da liga GTD-111 após solubilização 2 do tratamento TR7: a) Campo claro; b) Padrão de difração; c) Campo escuro do plano (322) de $M_{23}C_6$; d) Campo escuro do plano (111) de $M_{23}C_6$; e) Campo escuro do plano (411) da fase γ'	177
Figura 4.53- Imagens obtidas por MET da liga GTD-111 após solubilização 2 do tratamento TR8: a) Campo claro; b) Padrão de difração; c) Campo escuro do plano (004) de γ' ; d) Campo escuro do plano (201) da fase η	178
Figura 4.54- Imagens obtidas por MET da liga GTD-111 após pré-precipitação do tratamento TR8: a) Segunda fase cubóide; b) Segunda fase esférica e refinada; c) e d) Regiões com seus padrões de difração.	179
Figura 4.55- Imagens obtidas por MET da liga GTD-111 após 12 horas de reprecipitação do tratamento TR8: a) e b) Campo claro; c) Padrão de difração; d) Campo escuro do plano (004) da fase γ'	180
Figura 4.56- Imagens obtidas por MET da liga GTD-111 após 24 horas de reprecipitação do tratamento TR8: a) Campo claro; b) Padrão de difração; c) Campo escuro do plano (311) - 1 de γ' ; d) Campo escuro do plano (102) da fase η ; e) Campo escuro do plano (311) - 2 de γ' ; f) Campo escuro do plano (311) - 3 de γ'	181

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Elementos de liga e seus efeitos em ligas resistentes a corrosão (Agarwal, 2000).	39
Tabela 2.2- Elementos de liga e seus efeitos em ligas para altas temperaturas (Agarwal, 2000).	40
Tabela 2.3- Composição química de superligas a base de níquel.	56
Tabela 2.4- Ligas para palhetas (fixas no estator) e pás (móveis do rotor) de diferentes tipos de turbinas (Aoki, 2000).	67
Tabela 2.5- Constituintes observados em superligas. (ASM Heat Treater's Guide, 1996).	81
Tabela 2.6- Tratamentos térmicos típicos para endurecimento por precipitação de superligas fundidas (ASM, Heat Treater's Guide, 1996).	103
Tabela 2.7- Ciclos de tratamentos térmicos para reprecipitação (Wangyao et al, 2006).	111
Tabela 3.1- Composição química da superliga a base de níquel GTD-111 (%).	119
Tabela 3.2- Tratamentos térmicos de rejuvenescimento. Após cada etapa as amostras foram resfriadas em água.	122
Tabela 4.1- Resultados obtidos para as amostras do material (IN-738) “novo” e com 11.000 h de serviço.	128
Tabela 4.2- Resultados obtidos para as amostras do material (GTD-111) “novo” e com meia vida.	139
Tabela 4.3- Resultados do material (GTD-111) durante envelhecimento artificial.	142
Tabela 4.4- Valores calculados da constante K ao longo do envelhecimento.	145
Tabela 4.5- Valores calculados para construção do gráfico da “teoria do coalescimento”.	147
Tabela 4.6- Resultados da liga IN-738 durante tratamentos de rejuvenescimento.	162
Tabela 4.7- Resultados da liga GTD-111 durante tratamentos de rejuvenescimento.	172

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\dot{\epsilon}$	Taxa de deformação
$\dot{\epsilon}_{ss}$	Taxa de deformação em fluência
γ	Fase gama
γ'	Fase gama linha
$\dot{\gamma}$	Tensão de cisalhamento em fluência
η	Fase ni
ρ	Densidade
rpm	Rotações por minuto
d	Diâmetro de partículas
r	Raio médio de partículas
t	Tempo
ln	Logaritmo natural
CCC	Estrutura cristalina – cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cristalina – cúbica de face centrada
DS	Solidificação direcional
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
HC	Estrutura cristalina – hexagonal compacta
HV	Hardness Vickers (unidade de dureza Vickers)
K	Constante (teoria do coalescimento)
LC	Baixo Carbono
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MO	Microscópio óptico
MPa	Mega Pascal (unidade de tensão)
Q	Energia de ativação
SC	Monocristal
Sr	Limite de resistência
T	Temperatura
TCP	Fases topologicamente fechadas
Tm	Temperatura de fusão
TR	Tratamento de rejuvenescimento

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO.....	31
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
2.1- MATERIAIS PARA APLICAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS	33
2.1.1- Características.....	33
2.1.2- Propriedades requeridas em altas temperaturas	41
2.1.2.1- Resistência à corrosão.....	41
2.1.2.2- Resistência à fluência.....	42
2.2- TURBINAS À GÁS.....	46
2.2.1- Compressor.....	50
2.2.2- Câmara de combustão	51
2.2.3- Seção de expansão da turbina.....	53
2.3- SUPERLIGAS	55
2.3.1- Uso do níquel em superligas.....	57
2.3.2- Desenvolvimento histórico das superligas de níquel	61
2.3.2.1- Superligas trabalhadas	64
2.3.2.2- Superligas fundidas.....	65
2.3.3- Processos de fabricação	68
2.3.4- Superligas para pás de turbinas	71
2.3.5- Morfologia e constituintes das superligas de níquel.....	74
2.3.6- Efeito dos elementos de liga sobre as fases das superligas.....	83
2.4- MECANISMOS DE ENDURECIMENTO DE SUPERLIGAS	86
2.4.1- Endurecimento por solução sólida.....	86
2.4.2- Endurecimento por precipitação	86
2.5- TRANSFORMAÇÕES MICROESTRUTURAIS EM ALTAS TEMPERATURAS	91
2.5.1- Degradação microestrutural	92
2.5.2- Teoria do coalescimento de gama linha	97

2.6- TRATAMENTOS TÉRMICOS DE SUPERLIGAS	99
2.6.1- Tratamentos térmicos.....	100
2.6.1.1- Alívio de tensões.....	100
2.6.1.2- Recozimento	101
2.6.1.3- Solubilização	101
2.6.1.4- Têmpera (resfriamento rápido).....	102
2.6.1.5- Precipitação (envelhecimento).....	102
2.6.1.6- Controle do tamanho de grão.....	102
2.6.2- Rejuvenescimento microestrutural	104
3- MATERIAIS E MÉTODOS	119
3.1- MATERIAIS	119
3.2- MÉTODOS	121
3.2.1- Microscopia óptica (MO)	123
3.2.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	123
3.2.3- Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	124
3.2.4- Dureza Vickers.....	125
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	127
4.1- ENVELHECIMENTO EM SERVIÇO.....	127
4.1.1- Liga IN-738 após 11.000 horas em serviço.....	127
4.1.2- Liga GTD-111 após 38.000 horas em serviço	131
4.2- ENVELHECIMENTO SIMULADO.....	140
4.3- REJUVENESCIMENTO.....	155
4.3.1- Liga IN-738 envelhecida em serviço e rejuvenescida.....	155
4.3.2- Liga GTD-111 envelhecida em laboratório e rejuvenescida	166
5- CONCLUSÕES.....	183
6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	185
REFERÊNCIAS	187
APÊNDICE A.....	195
APÊNDICE B	197

1. INTRODUÇÃO

Superligas à base de níquel são muito empregadas no setor aeronáutico e de geração de energia elétrica, principalmente em componentes de turbinas a gás, onde as temperaturas de trabalho podem atingir mais de 1000°C. Para a aplicação nestas condições extremas, estes materiais devem apresentar um bom balanço entre propriedades mecânicas em altas temperaturas e resistência a corrosão.

No caso de pás de turbinas, apesar de suportarem tais condições de serviço mantendo suas propriedades, estas ligas não apresentam equilíbrio microestrutural. Partículas de segunda fase, que são as responsáveis pela alta resistência a fluência das superligas de níquel, coalescem com o tempo prolongado de exposição em temperaturas e tensões elevadas, gerando defeitos e a possível ruptura dos componentes. Uma forma de aumentar a vida dos componentes é a realização de tratamentos térmicos intermediários de rejuvenescimento da microestrutura.

Como os custos de substituição das pás são muito elevados a restauração da microestrutura e das propriedades das pás durante a sua vida em serviço é de interesse por parte das empresas que operam turbinas. Para isto, são empregados tratamentos térmicos de solubilização e reprecipitação das fases coalescidas. Estes tratamentos são capazes de restaurar as microestruturas envelhecidas e suas propriedades para uma condição próxima ao do material novo. Normalmente, durante o ciclo completo de vida do conjunto de pás de turbinas a gás são realizados dois tratamentos térmicos de rejuvenescimento.

Atualmente, 100% das pás de turbinas a gás instaladas na Tractebel Energia S.A. passam por tratamento térmico de restauração microestrutural antes que ocorra ruptura e parada da produção. Tal procedimento é de domínio da empresa fabricante das pás que apenas notifica o prazo para retirada e envio das mesmas para a realização dos tratamentos. Daí a importância de se conhecer o estado real das peças em serviço e a necessidade, por parte da empresa, de se desenvolver uma metodologia para análise da vida residual através da avaliação da microestrutura de pás de turbinas a gás.

Embora tratamentos intermediários já tenham sido desenvolvidos, a documentação existente a respeito destes estudos é escassa. Deste modo tem-se a necessidade de avaliar diferentes temperaturas de

solubilização (até então não estudadas) e sua influência no rejuvenescimento da microestrutura. Além disso, a avaliação da cinética de variação microestrutural durante envelhecimento na temperatura de 1000°C e posterior rejuvenescimento ainda não havia sido alvo de estudos.

O teor inovador do presente estudo está na avaliação da vida em serviço de superligas através da microestrutura. Para isso realizou-se o mapeamento de toda a evolução microestrutural ocorrida no envelhecimento e, também, em cada etapa dos ciclos de tratamentos térmicos de rejuvenescimento (solubilização, pré-precipitação e reprecipitação). As técnicas utilizadas foram microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e ensaio de dureza Vickers.

O objetivo desta pesquisa é o desenvolvimento de uma metodologia para determinação do grau de degradação de pás do primeiro estágio de turbinas a gás através do estudo da cinética microestrutural ocorrida nas ligas IN-738 e GTD-111 tanto durante trabalhos prolongados em altas temperaturas quanto durante tratamentos de rejuvenescimento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma fundamentação teórica sobre materiais resistentes a corrosão e a fluência com emprego em elevadas temperaturas. As ligas à base de níquel, mais utilizadas neste tipo de aplicação, serão abordadas incluindo suas características microestruturais, propriedades mecânicas, mecanismos de endurecimento e processos de fabricação. Atenção especial foi dada à classe de ligas designada como “superligas”, onde o seu histórico de desenvolvimento e aplicações ao longo dos anos está enfatizado.

Devido à importância da sua característica microestrutural, que envolve precipitação de segunda fase coerente com a matriz, uma abordagem sobre tratamentos térmicos de rejuvenescimento de superligas à base de níquel foi realizada. Estes tratamentos são realizados em componentes envelhecidos após longo período de serviço em elevadas temperaturas, onde a solubilização e reprecipitação de intermetálicos com tamanho e distribuição semelhante ao material “novo” (antes de entrar em serviço) é o principal objetivo para recuperação das propriedades e para o prolongamento da vida dos equipamentos e componentes.

2.1- MATERIAIS DE APLICAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS

2.1.1- Características

Certos materiais possuem uma grande capacidade de manter suas propriedades em temperaturas elevadas. Estes são os materiais para utilização em altas temperaturas. Seus usos são muitos e variados, mas bons exemplos incluem os componentes para turbinas, os foguetes e os trocadores de calor. Para estas aplicações, as características de desempenho são limitadas pelas condições de operação que podem ser toleradas pelos materiais utilizados. Por exemplo, a economia de combustível e a pressão exigida por uma turbina de avião moderno é fortemente dependente e limitada pela resistência à alta temperatura dos materiais utilizados em suas seções mais quentes (Reed, 2006).

Cada material possui a capacidade de operar em temperaturas distintas. A seguir, vários materiais são apresentados e comparados quanto ao seu limite de escoamento (figura 2.1) e tensão de ruptura após 100 horas (figura 2.2), em temperaturas elevadas.

Quando a densidade da liga é uma condição para a seleção do material, ligas de titânio são usadas, mas a sua menor resistência à oxidação restringe sua aplicação a temperaturas próximas a 700 °C.

Observando-se as figuras 2.1 e 2.2 nota-se que, entre os metais, as ligas de níquel são as que apresentam a melhor relação resistência em função da temperatura.

Segundo Reed (2006), a principal característica de materiais para emprego em altas temperaturas é a capacidade de suportar esforços em temperaturas de operação perto de seu ponto de fusão. A segunda principal característica é uma resistência significativa à degradação mecânica durante longos períodos de tempo. Para aplicações em altas temperaturas, uma deformação dependente do tempo (fluência) deve ser considerada. Em comum com outros materiais estruturais, as propriedades de resistência à tração e tenacidade à fratura também são importantes e estas devem ser mantidas ao longo do tempo.

Outra característica importante para tais materiais é a resistência a ambientes operacionais agressivos. Por exemplo, os gases quentes utilizados em turbinas a carvão geradoras de eletricidade são altamente corrosivos, devido ao alto teor de enxofre na carga. Querosene usado como combustível para turbinas de avião tende a gerar gás mais limpo, mas a corrosão devido a impurezas tais como sais de potássio e água do mar pode ocorrer durante a operação. Nestes casos, as altas temperaturas de operação aumentam a possibilidade de oxidação. Sob tais condições, qualquer degradação da superfície reduz a vida do componente.

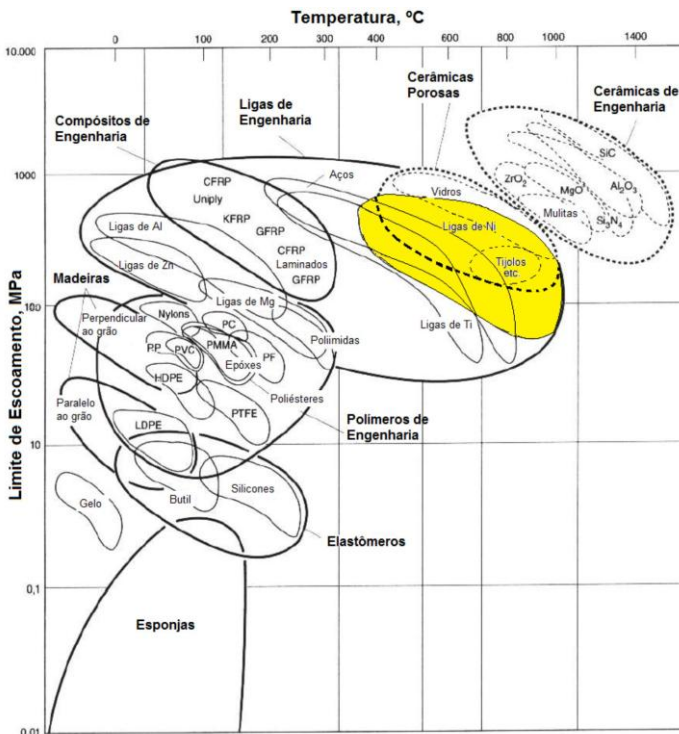


Figura 2.1- Limite de escoamento em alta temperatura para vários materiais. As linhas pontilhadas indicam valores de resistência a compressão. Estes dados não devem ser utilizados na seleção de materiais para fluência (Adaptado de ASM Specialty Handbook, 2002).

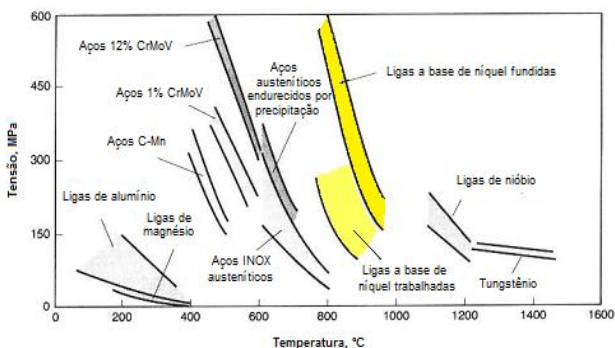


Figura 2.2- Relação da tensão para ruptura após 100 h com a temperatura para várias ligas (ASM Specialty Handbook, 2002).

Desde que surgiram pela primeira vez na década de 1940, as ligas de níquel têm tido grande impacto. No setor aeroespacial estas ligas são empregadas nas seções mais quentes das turbinas, sob as maiores cargas, com intuito de garantir a integridade dos componentes em operação. De fato, o desenvolvimento das ligas de níquel tem sido intrinsecamente relacionado à história do motor a jato, permitindo o desenvolvimento dos aviões como são conhecidos atualmente.

Outro segmento onde o uso destas ligas passou a ser indispensável foi em turbinas usadas na geração de energia elétrica, melhorando significativamente o desempenho das mesmas.

Para algumas aplicações de geração de energia elétrica que dependem de vapor superaquecido a 565 °C, aços ferríticos são utilizados devido ao seu baixo custo. No entanto, a última geração de estações de geração de energia a vapor requer tubulações de caldeira que possam durar cerca de 200.000 horas a 750 °C. Sendo assim, novos tipos de materiais estão sendo desenvolvidos, uma vez que aços ferríticos não podem atender a estes requisitos. Materiais cerâmicos, tais como o carboneto e nitreto de silício, que apresentam excelente resistência à oxidação e à fluência, não são utilizados para estas aplicações devido à sua baixa tenacidade e ductilidade. Já a zircônia encontra aplicações como isolante térmico, em associação com superligas, para aplicações em altas temperaturas (Reed, 2006).

Novos desenvolvimentos da metalurgia são necessários para a próxima geração de sistemas eficientes de geração de energia. Ao longo dos próximos anos, a capacidade mundial de geração instalada de energia deverá aumentar significativamente, devido ao rápido crescimento das economias e populações dos países em desenvolvimento, e porque a maioria das plantas atuais nos países desenvolvidos terão de ser substituídas. Assim, as ligas para aplicação em elevadas temperaturas nunca foram tão importantes para o mundo (Reed, 2006).

A figura 2.3 apresenta a seção de uma turbina e os materiais utilizados em seus componentes em função da temperatura de serviço.

Observando a figura 2.3b, na região de baixa temperatura da turbina (azul) ocorre a entrada do ar e o material utilizado para a fabricação dos componentes desta parte da turbina é o titânio e suas ligas. Já na região de alta temperatura (vermelha), ou seja, na saída dos gases em altas velocidades e temperaturas, o material utilizado é o níquel e suas ligas.

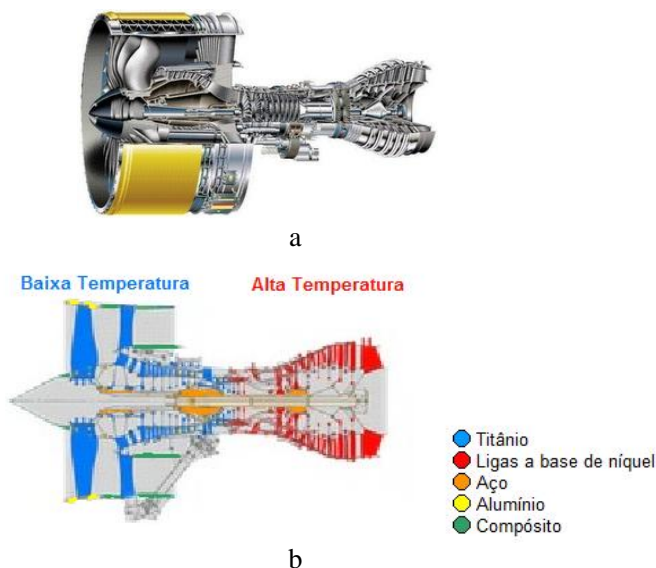


Figura 2.3- Turbina a gás: a) modelo; b) materiais utilizados (Gabaldo, 2011).

Na figura 2.4, algumas ligas metálicas são comparadas com relação à resistência específica (razão entre a tensão limite de resistência e a densidade – Sr/p) em elevadas temperaturas. Fica evidente que a temperatura e a resistência apresentam uma relação inversa, ou seja, aumentando-se a temperatura a resistência diminui para todas as ligas. Nota-se, ainda, que nas ligas de níquel este efeito é menor.

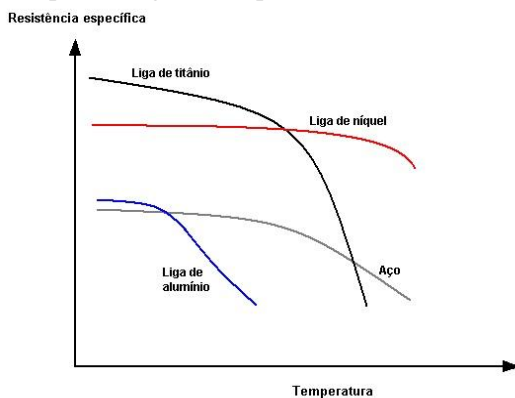


Figura 2.4- Variação da resistência específica “ Sr/p ” (limite de resistência/densidade), em função da temperatura, de algumas ligas metálicas (adaptado de El-Bagoury e Nofal, 2010).

As ligas de titânio são as que apresentam as maiores resistências específicas em baixas temperaturas, embora esta decresça rapidamente com a elevação da temperatura. Já em altas temperaturas as ligas de níquel apresentam as maiores resistências específicas, em comparação com as outras.

Basicamente, materiais para altas temperaturas podem ser classificados em dois grupos: metais e cerâmicos. Ligas metálicas para altas temperaturas são, por sua vez, classificadas em superligas e ligas refratárias. Estas últimas são as ligas de elementos com ponto de fusão elevado, tais como o tântalo, o molibdênio e o tungstênio. As superligas são ligas desenvolvidas para o serviço em elevadas temperaturas, geralmente com base em elementos do grupo VIII-A da tabela periódica, onde tensões mecânicas relativamente altas são geradas e onde a estabilidade da superfície é frequentemente necessária (Meyers e Chawla, 2009).

As superligas compreendem sistemas à base de níquel, de ferro ou de cobalto. A temperatura máxima de trabalho tem aumentado continuamente, podendo ser em torno de 1200°C. Ao longo do desenvolvimento de superligas a vida de turbinas aumentou de 5000 para mais de 20000 horas. Os efeitos combinados de tensões elevadas, altas temperaturas e longos tempos de vida têm exigido melhorias nas seguintes propriedades (Meyers e Chawla, 2009):

- Propriedades mecânicas em curtos períodos: tensão de escoamento e ductilidade.
- Propriedades mecânicas em longos períodos: fadiga de baixo e alto ciclo, fluência e fluência-fadiga.
- Resistência à corrosão a quente: os principais processos de deterioração são a oxidação, cloração, sulfetação e carburação.

Com composição à base de níquel, mas com quantidades significativas de pelo menos dez outros elementos, inclusive cromo e alumínio, as superligas de níquel são materiais que apresentam excelente resistência à degradação mecânica e química a temperaturas próximas de seus pontos de fusão. Além disso apresentam ótimo desempenho em condições de fadiga e fluência quando as temperaturas de operação estão acima de cerca de 800 °C (Reed, 2006).

Os materiais resistentes a temperaturas elevadas apresentam um custo de produção muito elevado quando comparado às ligas ferrosas. Em geral, as ligas de níquel são de 20 a 100 vezes mais caras que os aços inoxidáveis, o que mostra que seu uso deve ser reservado a aplicações especiais (Reed, 2006).

Nos anos 1950 a disponibilidade de materiais para aplicações em ambientes corrosivos era muito limitada. Após a primeira metade do século XX observou-se um grande crescimento no desenvolvimento de novas ligas de níquel. Melhorias estão constantemente sendo desenvolvidas, o que propicia aos engenheiros de materiais uma maior quantidade de ligas para atender aplicações específicas (Agarwal, 2000).

Um fator de grande relevância durante o desenvolvimento destes materiais é o efeito de elementos de liga (Bulletin CEB-2, 1973). Os efeitos dos principais elementos adicionados em ligas desenvolvidas para resistência à corrosão em meio líquido e em ligas resistentes a elevadas temperaturas, são apresentados nas Tabelas 2.1 e 2.2, respectivamente.

Tabela 2.1- Elementos de liga e seus efeitos em ligas resistentes a corrosão (Agarwal, 2000).

Elemento	Características	
Cr	Fornecer resistência em meios oxidantes corrosivos.	Melhora a resistência a corrosão localizada.
Mo	Fornecer resistência a meios corrosivos redutores (não oxidantes).	Melhora a resistência a corrosão localizada. Promove o endurecimento por solução sólida.
W	Comporta-se de forma semelhante ao Mo, mas é menos efetivo. Prejudicial à estabilidade térmica das ligas Ni-Cr-Mo.	Promove o endurecimento por solução sólida.
N	Estabilizador da austenita.	Melhora a resistência a corrosão localizada, a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas.
Cu	Melhora a resistência a água do mar e ao ácido sulfúrico.	Melhora a resistência ao HF (ácido fluorídrico).
Ti, Nb, Ta	Melhora a resistência a corrosão intergranular.	Melhora a resistência a corrosão na ZAC (zona afetada pelo calor).
Si	Altas quantidades de silício (> 4%) melhoram a resistência a oxidação ao ácido sulfúrico e ácido nítrico.	Prejudicial em certos ambientes corrosivos.

Tabela 2.2- Elementos de liga e seus efeitos em ligas para altas temperaturas (Agarwal, 2000).

Elemento	Características	
Cr	Melhora a resistência a oxidação.	Diminui a taxa de difusão do carbono e enxofre evitando perda de resistência causada por estes elementos.
Si	Melhora a resistência a oxidação e reduz a taxa de difusão do nitrogênio, do enxofre e do carbono.	Atua juntamente com o cromo para diminuir a degradação em alta temperatura.
Al	Melhora a resistência a corrosão.	Melhora os efeitos do endurecimento por precipitação.
Mo	Melhora a resistência mecânica em altas temperaturas. Melhora a resistência à fluência.	Prejudicial para resistência à oxidação em altas temperaturas.
W	Melhora a resistência mecânica em altas temperaturas. Melhora a resistência à fluência.	Prejudicial para resistência à oxidação em altas temperaturas.
Nb	Aumenta a resistência à fluência.	Reduz a taxa de difusão do carbono.
C	Melhora a resistência mecânica; resistência à oxidação é afetada.	
Ti	Melhora a resistência mecânica.	
Mn	Efeito positivo sobre a resistência em altas temperaturas e fluência.	Diminui a resistência à oxidação; aumenta a solubilidade de nitrogênio.
Co	Reduz a taxa de difusão de enxofre evitando fragilização.	Melhora a resistência por solução sólida.

A combinação dos efeitos dos diversos elementos de liga com as propriedades apresentadas pelo níquel propicia a geração de ligas para as mais variadas aplicações e para as mais extremas condições de serviço.

2.1.2- Propriedades dos materiais em altas temperaturas

2.1.2.1- Resistência a corrosão

Uma das principais propriedades em aplicações em elevadas temperaturas é a resistência à corrosão. Vários mecanismos de corrosão podem ocorrer dependendo da composição química da liga e dos meios onde são utilizadas, podendo ocorrer de forma uniforme ao longo da peça ou de forma localizada.

Comparando os mecanismos de corrosão, a corrosão localizada é a que causa mais falhas em processos químicos industriais. Nas ligas à base de níquel, o cromo, o molibdênio, o nitrogênio e, em menor quantidade, o tungstênio, aumentam a resistência à “corrosão por pites” (forma de corrosão que consiste na formação de pequenas cavidades que podem perfurar o material sem perda de espessura) e à “corrosão por contato” (quando há pequena retenção de líquido em cavidades ou espaços confinados na peça) (Agarwal, 2000).

A corrosão a quente é uma forma rápida de ataque das superfícies metálicas, geralmente associada a metais alcalinos contaminantes como o sódio e o potássio, os quais reagem com o enxofre do combustível formando sulfatos fundidos. O sódio pode ser introduzido na reação de várias formas, por exemplo, pela admissão do ar (se esta for feita perto de zonas contaminadas), por injeções de jatos de água/vapor ou, ainda, pode já estar presente no combustível. Além do sódio ou do potássio também outros elementos químicos podem ter influência sobre o processo de corrosão. O vanádio, encontrado em óleos residuais, é um deles.

Em termos industriais é comum, ainda, distinguirem-se dois tipos de corrosão a quente: tipo 1 (alta temperatura) e tipo 2 (baixa temperatura). A corrosão do tipo 1, assim designada desde os anos 1950, é uma oxidação extremamente rápida que ocorre entre 820 e 930°C, aproximadamente, na presença de sulfato de sódio; em 1970 identificou-se o mecanismo de corrosão a quente do tipo 2, a qual ocorre entre 600 e 760°C e pode ser bastante agressiva se as condições forem favoráveis. Ambos os tipos provocam ataques diferentes. O tipo 1 distingue-se por uma corrosão intergranular em que a oxidação do metal ocorre pela combinação dos seus átomos com os de oxigênio, formando óxidos. O aumento da temperatura favorece este processo e, caso uma grande parte do substrato seja consumida na formação de óxidos, isso conduzirá à falha do componente. A corrosão a baixa temperatura não provoca

ataque intergranular, produz uma extensa camada corroída (Carter, 2005).

Geralmente, a degradação do metal ocorre em temperaturas superiores a 540°C, mas há alguns casos em que ela também pode ocorrer em temperaturas um pouco menores. Aços carbono, por exemplo, são atacados por H₂S a 260°C, pelo oxigênio ou ar a 540°C e pelo nitrogênio a 980°C (Herda e Romer, 1995).

Além da resistência a corrosão, os materiais utilizados para aplicações em altas temperaturas também devem apresentar boas propriedades mecânicas quando submetidos a estas condições (Agarwal, 2000).

Entre as propriedades mecânicas destaca-se a resistência a fluência, que está relacionada diretamente com a perda de resistência durante longos períodos de serviço em altas temperaturas e que será discutida a seguir.

2.1.2.2- Resistência a Fluência

O efeito de uma exposição prolongada à alta temperatura tem forte influência sobre a estabilidade metalúrgica. Por exemplo, os metais encruados podem recrystalizar e ter crescimento de grão, enquanto que as ligas endurecidas por precipitação podem sofrer um super envelhecimento e perder resistência mecânica devido ao crescimento das partículas de segunda fase.

Esta variação microestrutural ocorrida em um material sob esforço constante em elevadas temperaturas leva a uma deformação que é função do tempo, definida como fluência, que em geral pode incluir deformação elástica, viscosa e plástica (Meyers e Chawla, 2009).

A fluência é um fenômeno indesejável e às vezes o fator limitante na vida de um componente. Ela pode ocorrer em todos os metais, e torna-se importante em temperaturas maiores do que aproximadamente 0,5 vezes a temperatura de fusão (T_f). Nessas temperaturas a difusão é significativa, por ser termicamente ativada e apresentar uma dependência exponencial com a temperatura. Abaixo de 0,4 T_f, o coeficiente de difusão é baixo de modo que qualquer mecanismo de deformação plástica por fluência é tão lento que, geralmente, é desprezado (Oliveira, 2010).

A Figura 2.5 é uma representação esquemática do comportamento típico de metais em fluência, sob carga constante. A curva mostra a deformação ocorrida em função do tempo e apresenta três estágios, os quais serão descritos a seguir (Meyers e Chawla, 2008).

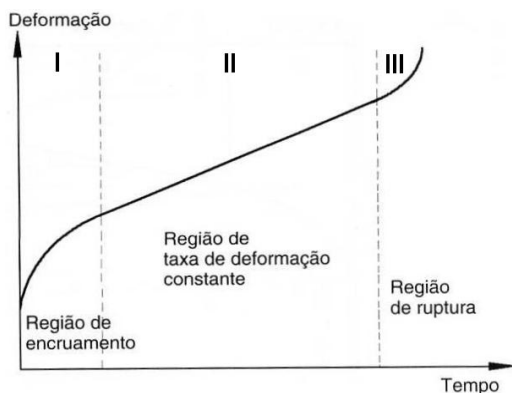


Figura 2.5 - Curva típica de deformação em função do tempo (Yao et al, 2007).

1- Transiente ou primário: ocorre primeiro, caracterizado por uma redução progressiva da taxa de deformação ($\dot{\epsilon} = d\epsilon / dt$), isto é, a inclinação da curva diminui com o tempo. Isto sugere que o material está aumentando a resistência à fluência ou sendo endurecido por deformação (a deformação se torna mais difícil à medida que o material é encruado);

2- Estacionário ou secundário: a taxa de deformação é constante, deste modo a curva se torna linear. Este, às vezes, corresponde ao maior período de vida de um material em solicitações de fluência. A constância da taxa de fluência é explicada com base em um equilíbrio entre os processos competitivos de encruamento e recuperação, sendo este último, o processo pelo qual um material se torna mais macio e retém sua capacidade para deformar;

3- Terciário: ocorre uma aceleração da taxa de deformação que precede a falha. Esse aumento da taxa de deformação é causado pela decoesão dos contornos de grão e a formação de trincas internas, cavidades e vazios, que conduzem a uma redução localizada da área. Surge uma estricção, seguida de ruptura (Schon, 2007).

Os mecanismos de deformação por fluência podem ser divididos em dois grandes grupos: i) mecanismos de movimentação de discordâncias, no qual o contorno de grão desempenha um papel importante, e ii) difusão, que ocorre independentemente dos contornos dos grãos (Meyers e Chawla, 2008).

O mecanismo de deformação por difusão de átomos ocorre sob baixa tensão, a temperaturas médias e altas. Com o aumento da temperatura, aumenta-se a quantidade de lacunas em equilíbrio em um

reticulado, assim como sua mobilidade. Lacunas, entretanto, alteram a densidade local do reticulado, fazendo com que eles possam alterar o estado de tensões e a resistência do material (Schon, 2007).

Já o mecanismo baseado na movimentação de discordâncias subdivide-se em três: i) escalagem de discordâncias (sob tensões intermediárias e temperaturas médias a elevadas); ii) escorregamento simples (*easy glide*) e com deslizamento cruzado (*cross-slip*), que ocorrem sob elevadas tensões em baixa ou alta temperatura; e iii) deslizamento de contornos de grão.

Basicamente, o que vai determinar qual mecanismo de deformação por fluência prevalecerá é a combinação entre temperatura e tensão aos quais os metais estão submetidos. A faixa de predominância de cada mecanismo de deformação é mostrada no mapa de deformação da figura 2.6. Nota-se que mecanismos de difusão estão presentes em baixas tensões, enquanto a movimentação de discordâncias em tensões e temperaturas mais elevadas.

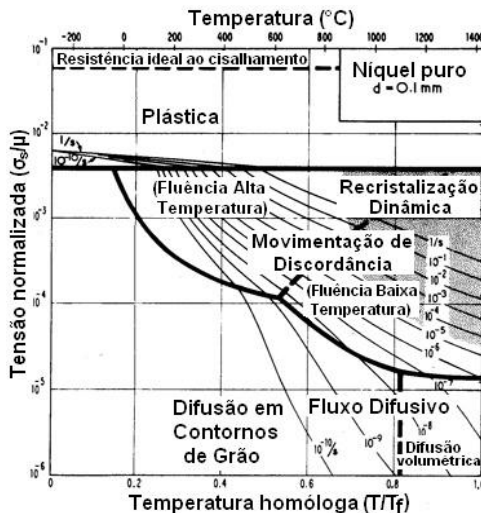


Figura 2.6- Mapa dos mecanismos de deformação para o níquel puro (Frost e Ashby, 1982).

A deformação plástica ao longo do tempo de metais submetidos à fluência produz um aumento do tamanho do grão na direção da tensão (tração) e uma redução da largura na direção transversal. Para que os grãos se mantenham coesos é necessário que haja deslizamento entre os grãos adjacentes (Figura 2.7-a). Entretanto, essa capacidade de

deslizamento dos grãos diminui ao longo do tempo, de modo que nucleiam cavidades com formato de cunha nas interfaces entre três grãos (Figura 2.7-b) ou cavidades ovais nas interfaces entre dois grãos (Figura 2.7-c) (Viswanathan, 1995).

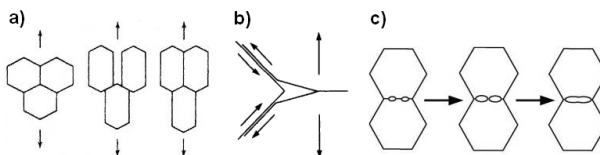


Figura 2.7- (a) Deslizamento no contorno do grão sem a formação de vazios; (b) nucleação de cavidades - interface entre três grãos; (c) sequência de formação de cavidades ao longo do tempo (nucleação, crescimento e coalescimento) (Viswanathan, 1995).

Após a formação das trincas intergranulares ou transgranulares provenientes das cavidades, ocorre a sua propagação e, por último, a fratura por fluência. A figura 2.8 mostra imagens de pás de turbinas que sofreram este tipo de efeito.

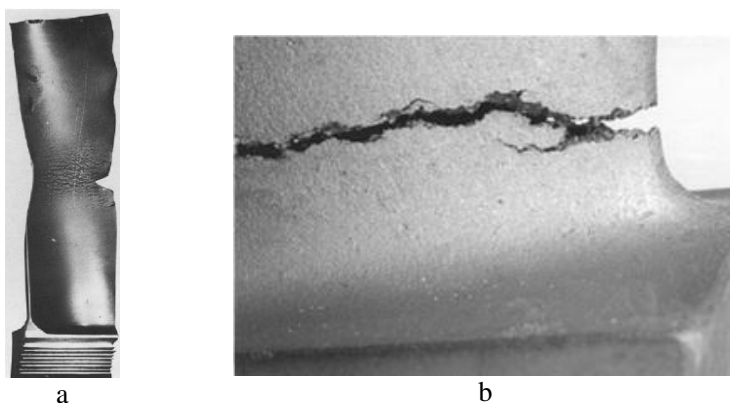


Figura 2.8 – Efeitos da fluência em pás de turbinas: a) Deformação por fluência intergranular (Comitee, 1991); b) Fratura por fluência em região com concentrador de tensão (ASM Metals Handbook 11, 2002).

As fraturas por fluência são tipicamente caracterizadas por uma multiplicidade de vazios (cavidades) adjacentes às mesmas. Os vazios são geralmente fáceis de identificar através de microscopia óptica (ASM Metals Handbook 11, 2002).

Dentro do contexto já mencionado, de que os mecanismos de deformação por fluência envolvem difusão e movimentação de discordâncias, as estratégias de desenvolvimento de ligas resistentes à fluência se fundamentam em:

1- Reduzir a velocidade de auto-difusão através do uso de elementos que estabilizem a austenita (cujo coeficiente de auto-difusão é menor em relação a outras fases), bem como o uso de materiais de alto ponto de fusão, visto que o coeficiente de difusão está relacionado com o ponto de fusão;

2- Aumentar o tamanho de grão para se obter maior resistência à fluência. Devido ao fato de que sob elevadas temperaturas a deformação por escorregamento dos contornos de grão é mais significativa (maiores deformações) em materiais com maior área de contorno de grão (grãos mais finos). Conseqüentemente estes materiais apresentam menor resistência à fluência;

3- Promover o endurecimento por solução sólida substitucional ou intersticial, por meio da adição de elementos de liga. O endurecimento obtido promoverá um aumento de resistência à fluência, visto que restringe a deformação.

4- Promover o endurecimento por precipitação (na matriz e nos contornos de grão) por intermédio da adição de elementos formadores de carbonetos e de fases precipitadas, os quais ancoram o processo de fluência, pois dificultam o movimento dos contornos de grão e, por conseqüência, a deformação.

5- Promover o endurecimento por dispersão de partículas de segunda fase, pois os contornos interfásicos (precipitado e matriz) reduzem a movimentação de discordâncias aumentando a resistência à fluência e a dureza.

2.2- TURBINAS A GÁS

Devido à importância do desenvolvimento de materiais para aplicação em altas temperaturas, torna-se importante o conhecimento básico de suas aplicações. Um exemplo é em turbinas para aviação, que de um modo simplificado, é um motor que movimenta o avião através do deslocamento de uma massa de ar. Ela “suga” o ar da atmosfera e após a combustão expulsa os gases em alta velocidade, gerando a aceleração da aeronave (Figuras 2.9). É denominada de turbina a gás devido ao seu fluido de expansão ser um gás e não ao seu combustível (que pode ser líquido, por exemplo).

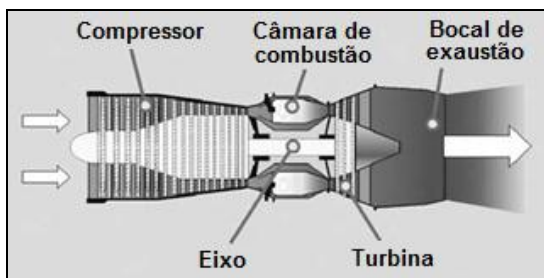


Figura 2.9- Características de um mecanismo básico de turbinas a gás (Reed, 2006).

As turbinas a gás sofreram uma grande evolução durante a última década, principalmente com relação a melhorias operacionais envolvendo elevadas temperaturas e pressões. Hoje em dia, a geração de energia elétrica utilizando turbinas a vapor está sendo substituída por turbinas a gás com ciclos combinados (utilização de turbinas a gás e a vapor no mesmo ciclo). Trata-se, de fato, de uma tendência mundial, mesmo na Europa e nos Estados Unidos da América onde as turbinas a vapor foram, durante muitos anos, o principal instrumento de geração de eletricidade (Boyce, 2011).

As turbinas a gás são classificadas em cinco grandes grupos:

1. Turbinas para trabalho pesado: Estas unidades são grandes unidades de geração de energia com capacidade entre 3 MW a 480 MW em uma configuração de ciclo simples, com a eficiência que varia entre 30 e 46%.

2. Turbinas aeroderivadas: Como o nome indica, estas são unidades de geração de energia com origem na indústria aeroespacial. Surgiram como o principal motor das aeronaves. Essas unidades foram adaptadas para a indústria de geração de energia elétrica, eliminando o *bypass* (passagem de ar externa pelos compressores e câmaras de combustão), e adicionando um gerador de energia em seu escape. Estas unidades variam sua potência de 2,5 MW até cerca de 50 MW. A eficiência destas unidades pode variar entre 35 e 45%.

3. Turbinas a gás industriais: Estas turbinas variam a capacidade entre 2,5 MW e 15 MW. Este tipo de turbina é usado extensivamente em muitas plantas petroquímicas. A eficiência dessa unidade está abaixo de 30%.

4. Turbinas de pequeno porte: Estas turbinas a gás possuem capacidade de cerca de 0,5 MW a 2,5 MW de potência. Elas têm,

frequentemente, compressores centrífugos e turbinas radiais. A eficiência em aplicações de ciclo simples variam entre 15 e 25%.

5. Micro-turbinas: Variação de potência entre 20 kW e 350kW. Custo inicial, eficiência e emissões são os critérios principais na construção destas unidades (Boyce, 2011).

A turbina de geração de energia possui geralmente uma única fase de fluxo axial. A configuração de ciclo simples é baixa em termos de eficiência, porém pode ser aumentada usando-se regeneradores para consumir gases de escape. Esses gases são usados para produzir vapor. Desta forma centrais de cogeração de ciclo combinado (ar-vapor) aumentam a eficiência e são a tendência do futuro (Boyce, 2011).

A figura 2.10 mostra uma turbina a gás do tipo industrial. A figura 2.11 mostra um recuperador em turbinas a gás.

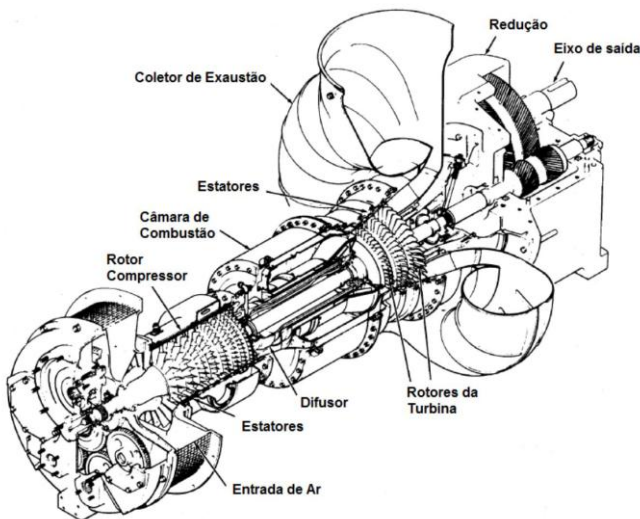


Figura 2.10- Turbina a gás industrial de médio desempenho (Adaptado de Boyce, 2011).

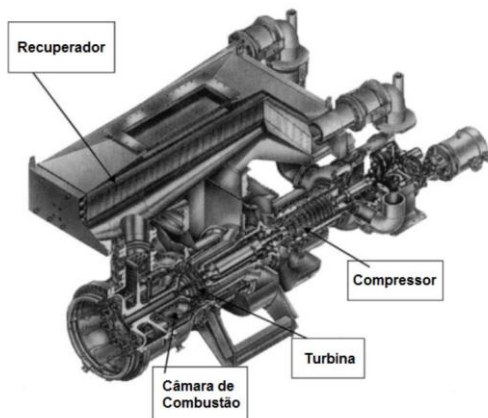


Figure 2.11- Turbina a gás industrial recuperativa de médio porte (Boyce, 2011).

Um exemplo comum de turbinas industriais são as turbinas de geração de energia, que podem ser divididas em três categorias:

1. Pequenas turbinas de energia (menos de 2 MW). Produção de energia para armazenamento (*stand by*). As turbinas de menor tamanho em muitos casos têm compressores centrífugos acionados por turbinas de fluxo de entrada radial. As unidades maiores possuem normalmente compressores de fluxo axial combinados com um compressor centrífugo na parte final, e turbinas do tipo axiais.

2. Turbinas a gás de médio porte (entre 5-50 MW). São uma combinação de turbinas aeroderivadas e industriais. Estas turbinas a gás têm compressores de fluxo axial e turbinas de fluxo axial.

3. Grandes turbinas de energia (mais de 50-480 MW). As novas grandes turbinas estão operando a temperaturas muito elevadas de queima, cerca de 2400°F (1315°C), com razões de pressão que se aproximam de 35:1 (Boyce, 2011).

As turbinas a gás são, basicamente, constituídas pelos seguintes componentes (Figura 2.12):

- Seção de admissão (01);
- Compressor (02);
- Câmara de combustão (03);
- Turbina (propriamente dita – 04);
- Escape (05).

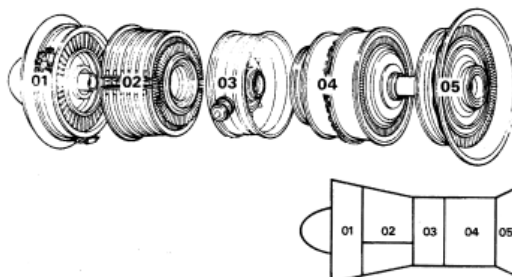


Figura 2.12- Componentes de turbinas a gás (Soares, 2008).

As secções de admissão (01) e escape (05) são, normalmente, consideradas como componentes secundários. Os principais constituintes (compressor, câmara de combustão e seção de expansão) serão discutidos a seguir.

2.2.1- Compressor

Os compressores das turbinas a gás são constituídos por uma carcaça leve, rígida e com capacidade para manter um conjunto de tolerâncias restritas, assegurando a maior eficiência possível. Tipicamente, os primeiros estágios de compressão são fabricados em alumínio, todavia, nos últimos estágios (onde as temperaturas são mais elevadas) são utilizadas ligas de níquel de alto desempenho ou, mais recentemente, de titânio. As palhetas do estator são, normalmente, produzidas em aço ou com superligas de níquel, uma vez que se pretende que tenham elevada resistência à fluência. O rotor, o impulsor e as pás, sendo corpos em constante movimento de rotação, estão sujeitos a forças centrífugas bastante significativas, ou seja, devem ser projetados com materiais resistentes mecanicamente e com baixa inércia, para minimizar os esforços transmitidos à estrutura de suporte da turbina (Soares, 2008).

A função do compressor é pressurizar um fluido de trabalho. No caso das turbinas a gás, é comprimir o gás combustível para que seja queimado e expandido na câmara de combustão. Podem ser classificados em compressores centrífugos e compressores de fluxo axial. A figura 2.13 mostra um diagrama esquemático de uma turbina completa contendo um compressor de fluxo axial, seguido por um compressor centrífugo, uma câmara de combustão e uma turbina de fluxo axial e a figura 2.14 uma foto da região do compressor de um rotor de turbina a gás (Boyce, 2011).

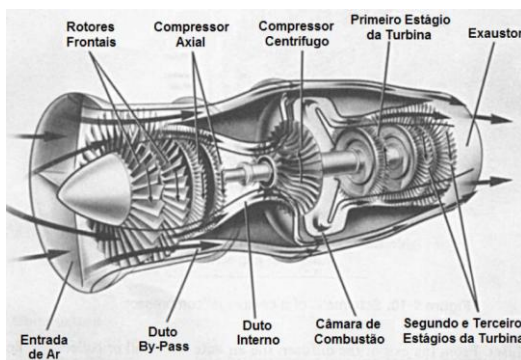


Figura 2.13- Esquema de uma pequena turbina a gás utilizada em helicópteros (Boyce, 2011).

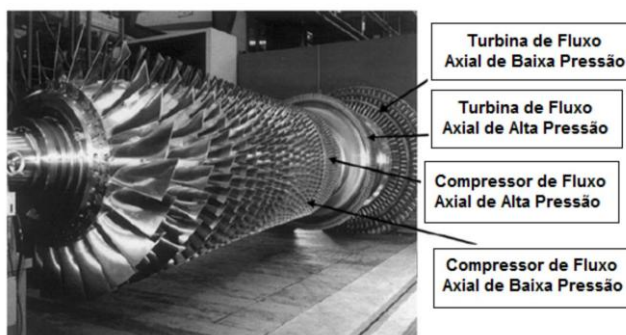


Figura 2.14- Rotor de turbina com alta razão de pressão (Boyce, 2011).

2.2.2- Câmara de combustão

A câmara de combustão das turbinas a gás (Figura 2.15) é o local onde uma grande quantidade de combustível é, através de um conjunto de injetores dispostos em forma de anel, injetada e queimada na presença de um enorme volume de ar sob alta pressão, o qual é fornecido por um compressor. O calor liberado, resultante da reação de combustão, é um gás a alta temperatura e velocidade, variando conforme as solicitações de potência requeridas pela turbina. Este processo deve ser realizado de forma a minimizar as perdas para o exterior, maximizando-se o fluxo de calor enviado à turbina (Soares, 2008).

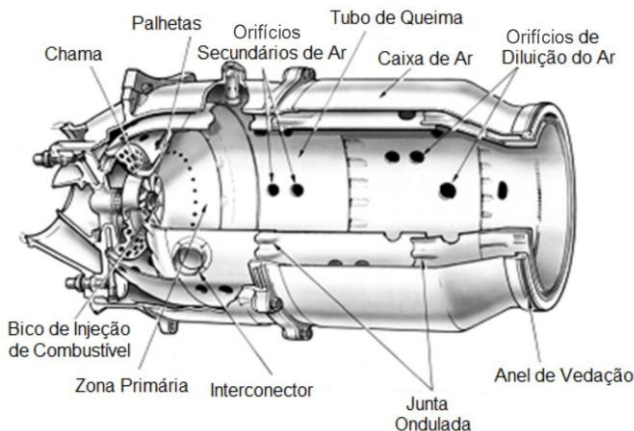


Figura 2.15- Câmara de combustão - um dos primeiros modelos fabricados (adaptada de Soares, 2008).

A quantidade de combustível adicionada ao ar influencia diretamente a temperatura do processo de combustão. Por questões relacionadas a estabilidade dos materiais da câmara de combustão e das pás da turbina, a temperatura máxima atingida neste módulo não deve exceder os 1700°C. Deste modo, a câmara de combustão tem de assegurar uma queima eficiente, tanto do ponto de vista da conversão de energia química do combustível em energia mecânica, como também, num aspecto ambiental, poluir o menos possível o ambiente (Soares, 2008).

Todas as câmaras de combustão de turbinas a gás desempenham a mesma função, qual seja, aumentam a temperatura do gás em alta pressão.

O desempenho da câmara de combustão é medido pela eficiência na diminuição de pressão encontrada no incinerador e pela uniformidade do perfil de temperatura de saída. A eficiência da combustão é uma medida da totalidade de combustão. A totalidade da combustão afeta o consumo de combustível diretamente, uma vez que o valor de aquecimento de qualquer tipo de combustível não queimado não é utilizado para aumentar a temperatura da entrada da turbina (Boyce, 2011).

As paredes internas da câmara de combustão são sujeitas, principalmente, a temperaturas extremamente elevadas, corrosão devida aos produtos da combustão, fluência originada por gradientes de temperatura e fadiga cíclica resultante de vibrações em serviço. A

resistência a este tipo de ambiente é conseguida utilizando-se revestimentos térmicos, bem como sistemas de refrigeração altamente eficientes (Soares, 2008).

2.2.3- Seção de expansão da turbina

A turbina propriamente dita (seção de expansão) é o componente responsável por extrair a energia dos gases a alta temperatura e pressão provenientes do sistema de combustão, expandindo-os.

As tensões envolvidas nesta operação são muito elevadas e, para que a combustão seja eficiente, as pás da turbina têm de girar com velocidades acima das 14000 rpm. De modo a produzir o momento motor desejado, as turbinas são compostas por vários estágios de expansão, cada um incluindo uma fila de palhetas de guia fixas (*nozzle guide vanes*) e outra com pás rotativas (*blades*) (figura 2.16). O número de estágios está relacionado com a potência desejada, com a velocidade de rotação necessária para produzi-la e com o diâmetro máximo que a turbina pode ter (Soares, 2008).

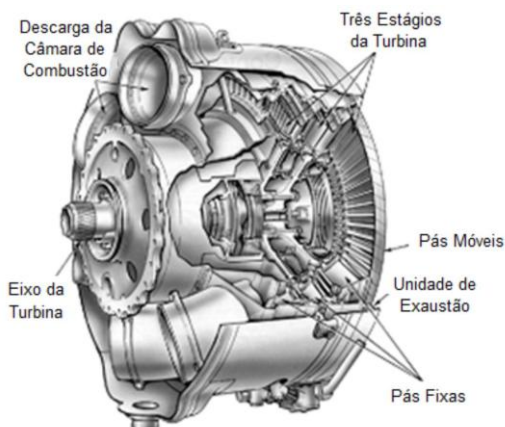


Figura 2.16- Turbina com três estágios de expansão e um veio motor (adaptada de Soares, 2008).

A velocidade média da pá da turbina tem grande influência sobre a máxima eficiência que é possível obter-se num determinado estágio. Maiores velocidades implicam em menores perdas, contudo, as tensões aumentam. Deste modo, para manter o seu nível, torna-se necessário aumentar a espessura da seção e, consequentemente, o peso das pás.

Assim, o design final das pás das turbinas é uma combinação entre eficiência e peso (Soares, 2008).

As elevadas temperaturas de entrada do fluido de trabalho nas turbinas degradam os materiais dos seus componentes, tanto das palhetas fixas como das pás móveis. Além disso, a grande velocidade de rotação implica esforços de tração sobre o disco da turbina e sobre as suas pás (Soares, 2008).

As palhetas fixas, trabalhando numa condição estática, não estão sujeitas às tensões dinâmicas das pás móveis. Neste sentido, a resistência às exigentes condições térmicas apresenta-se como a propriedade fundamental que estes componentes devem possuir. Por isso são fabricados em ligas de níquel com revestimentos cerâmicos (Soares, 2008).

Os discos das turbinas rodam a grande velocidade e são submetidos a enormes tensões de rotação num ambiente relativamente “frio” (quando comparado às pás). O principal fator a considerar no dimensionamento destes elementos é a sua resistência à fadiga. No passado, os discos das turbinas foram construídos em aços ferríticos e austeníticos, todavia, atualmente são utilizadas ligas à base de níquel em que a adição de elementos de liga aumenta o seu tempo de vida em fadiga. Alternativamente, podem usar-se discos obtidos por sinterização, os quais possibilitam, face aos anteriores, uma melhoria de cerca de 10% em termos de resistência mecânica e, por conseguinte, suportam maiores velocidades de rotação (Soares, 2008).

As pás das turbinas têm de resistir a esforços centrífugos que ocorrem simultaneamente com elevadas temperaturas – fluência. A título de exemplo, uma pá pequena, com aproximadamente 60 gramas, ao ser atravessada por uma corrente de gás é capaz de exercer uma carga superior a 2 toneladas quando atinge a velocidade máxima, tendo de suportar as tensões de flexão que daí advêm. O resultado final é a produção de uma potência na ordem dos milhares de *Watts*. Propriedades como resistência ao choque térmico (por exemplo, devido a flutuações de temperatura na corrente gasosa), à corrosão e à oxidação são, também, muito importantes no projeto das pás. As primeiras pás produzidas eram em aço forjado a quente, material que rapidamente foi substituído por ligas de níquel fundidas devido às suas excelentes propriedades de resistência à fluência (Soares, 2008).

A evolução das turbinas a gás se deve, principalmente, às mudanças significativas que vem ocorrendo com relação aos materiais para fabricação de seus componentes. Estas melhorias estão possibilitando o aumento da eficiência dos sistemas de geração de

energia. Por exemplo, estão permitindo a utilização de elevadas temperaturas por longos períodos em serviço, o uso de proteções eficazes contra a corrosão por combustíveis contaminados e aumento de eficiência com flexibilidade de combustível. Os avanços concentram-se nos componentes que utilizam gás aquecido, porque são geralmente a parte mais crítica de uma turbina a gás. O principal responsável por estes componentes operarem por muito mais tempo sob condições severas de tensões centrífugas, térmicas e vibratórias é o desenvolvimento das superligas (Schilke, 2004).

2.3- SUPERLIGAS

O conceito de superliga foi utilizado pela primeira vez pouco depois da segunda guerra mundial, para descrever um grupo de ligas desenvolvido para a fabricação de carcaças de turbocompressores e peças para turbinas aeronáuticas, que trabalham em temperaturas elevadas.

O campo de aplicação logo aumentou, passando a ser empregada na construção de turbinas a gás e motores de foguetes, por exemplo. Estas áreas têm exigências específicas, já que os materiais utilizados devem manter uma grande parte da sua resistência durante um período mais prolongado, em temperaturas superiores a 650°C. A possibilidade de utilização em variadas aplicações está associada ao fato das superligas combinarem a resistência mecânica a altas temperaturas, boa ductilidade em baixas temperaturas, excelente estabilidade superficial e elevada resistência à corrosão e oxidação (El-Bagoury e Nofal, 2010). São muito utilizadas, por exemplo, em pás de turbinas a gás de jatos comerciais e militares, além de turbinas terrestres que acionam compressores e geradores elétricos (Macedo, 2005).

Superligas são ligas à base de níquel, ferro ou cobalto, que contêm cromo para aumento da resistência à oxidação e corrosão a quente, além de outros elementos para aumento da resistência mecânica em temperaturas elevadas (El-Bagoury e Nofal, 2010).

As superligas à base de níquel possuem matriz de estrutura cristalina austenítica cúbica de face centrada. Podem ser usadas em temperaturas de até 80% de sua temperatura de fusão e submetidas a esforços mecânicos por mais de 100.000 horas (Decker e Sims, 1972).

Na tabela 2.3 são mostradas as composições químicas de algumas das principais superligas a base de níquel.

Tabela 2.3- Composição química de superligas a base de níquel.

LIGAS	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ti	Al	Fe	C	Outros
Astroloy	56,5	15,0	15,0	5,3	-	3,5	4,4	<0,3	0,06	0,03B/ 0,06Zr
GTD 111	60,0	14,0	9,5	1,5	3,8	4,9	3,0	-	0,10	0,01B/ 0,05Zr/ 2Ta
GTD 222	51,0	22,5	19,0	-	2,0	2,3	1,2	-	0,10	0,008B/ 0,05Zr
GTD 444	62,1	9,8	7,5	1,5	6,0	3,5	4,2	-	0,09	0,009B
Hastelloy B	63,0	1,0	2,5	28,0	-	-	-	5,0	0,05	0,03 V
Hastelloy C	56,0	16,5	-	17,0	4,5	-	-	6,0	0,15	-
Hastelloy N	72,0	7,0	-	16,0	-	0,5	-	5,0	0,06	-
Hastelloy X	49,0	22,0	1,5	9,0	0,6	-	2,0	15,8	1,15	-
IN-100	60,0	10,0	15,0	3,0	-	4,7	5,5	<0,6	0,15	1,0V/ 0,06Zr/ 0,015B
IN-738	62,0	16,0	8,5	1,7	2,6	3,4	3,4	-	0,11	0,01B/ 0,05Zr
IN-792	61,0	12,4	9,0	1,9	3,8	3,1	4,5	-	0,12	0,015B/ 0,05Zr
Incoloy 901	42,5	12,5	-	6,0	-	2,7	-	36,2	0,10	2,9(Nb+Ta)/ 0,15Cu
Inconel 625	61,0	21,5	-	9,0	-	-	0,2	2,5	0,05	3,6Nb
Inconel 718	52,5	19,0	-	3,0	-	0,9	0,5	18,5	0,08	5,1Nb/ 0,15Cu
Inconel 751	72,5	15,5	-	-	-	2,3	1,2	7,0	0,05	1,0Nb/ 0,25Cu
Inconel X750	73,0	15,5	-	-	-	2,5	0,7	7,0	0,04	1,0Nb/ 0,25Cu
Nimonic 75	75,0	19,5	-	-	-	0,4	0,1	2,5	0,12	0,25Cu
Nimonic 90	55,5	19,5	18,0	-	-	2,4	1,4	1,5	0,06	-
René 41	55,0	19,0	11,0	10,0	-	3,1	1,5	<0,3	0,09	0,01B
U-500	54,0	18,0	18,5	4,0	-	2,9	2,9	-	0,08	0,006B/ 0,05Zr
Udimet 500	48,0	19,0	19,0	4,0	-	3,0	3,0	4,0	0,08	0,005B/ 0,02Mg
Waspaloy	57,5	19,5	3,5	4,3	-	3,0	1,4	2,0	0,07	0,006B/ 0,09Zr

Estas superligas tem sido extensivamente utilizadas em componentes cuja resistência a degradação superficial a altas

temperaturas se faz necessária, pois mantém boas propriedades de resistência à oxidação e desgaste até 1090°C. Como o níquel é um elemento que possibilita a solubilização de quantidade razoáveis de ferro, cromo e molibdênio, muitas composições de ligas tem sido desenvolvidas. A estrutura cúbica de face centrada (CFC) da matriz γ pode ser endurecida por solução sólida, precipitação de carbonetos e endurecimento por precipitação (Mankins e Lamb, 1990 e Almeida, 2003).

Conforme visto, as principais superligas utilizadas em operações com elevadas temperaturas são à base de níquel. A seguir alguns pontos que justificam o níquel como principal elemento para estas aplicações.

2.3.1- Uso do níquel em superligas

O primeiro motivo para se empregar ligas de Ni em altas temperaturas é o fato de apresentarem estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada), que combinam boas propriedades de resistência e ductilidade. Estas ligas não possuem polimorfismo, ou seja, não apresentam transformações de fases no estado sólido e, portanto, não apresentam variação de volume, devido à mudança de estrutura cristalina, que possam dificultar o seu uso em altas temperaturas. Além do níquel, existem outros metais da série de metais de transição que exibem estrutura cristalina CFC, ou seja, os metais do grupo da platina (“Pt”) (figura 2.17), entretanto são densos e muito caros (Reed, 2006).

ccc									
IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	← VIIIB →		IB	IIB	
21 Sc 44.956	22 Ti 47.90	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.847	27 Co 58.9332	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37
39 Y 88.905	40 Zr 91.22	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc [99]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.4	47 Ag 107.870	48 Cd 112.40
* 57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.967	80 Hg 200.59
HCP					CFC				

Figura 2.17- Relação dos metais de transição e suas estruturas cristalinas (Reed, 2006).

Quanto às outras estruturas cristalinas dos metais, mostradas na figura 2.17, com estrutura hexagonal compacta (HCP) somente o cobalto (Co) apresenta uma densidade aceitável para aplicações em altas

temperaturas. Superligas de Co também são usadas para estas aplicações, no entanto, elas tendem a ser mais caras que as superligas à base de níquel. Além disso, o Rênio (Re) e o rutênio (Ru) são muito caros, o Ósmio (Os) forma um óxido venenoso e o Tecnécio (Tc) é radioativo. Já os metais com estrutura cristalina CCC (cúbica de corpo centrado), tais como Cr, se tornam muito frágeis com a variação de temperatura.

O segundo motivo para o emprego do níquel em temperaturas elevadas, são as taxas de difusão para processos termicamente ativados, como mostrado pela correlação entre as energias de ativação para auto-difusão e para fluência em metais puros (figura 2.18). Taxas de difusão de metais FCC, tais como Ni, são baixas, portanto, exibem estabilidade microestrutural considerável em temperaturas elevadas.

A resistência à deformação em fluência é muito importante para aplicação em altas temperaturas. Para diversos materiais e sob carga constante, a taxa de deformação em fluência, $\dot{\epsilon}_{ss}$, é constante, ou seja, ela se aproxima de um estado estacionário (Reed, 2006). Muitas vezes, verifica-se que $\dot{\epsilon}_{ss}$ pode ser representada por:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A \sigma^n \exp \left\{ -\frac{Q}{RT} \right\} \quad \text{Equação 2.1}$$

onde: σ é a tensão aplicada, n é o expoente de tensão, A é uma constante e Q é a energia de ativação. Quando o valor de Q é obtido a partir de resultados experimentais de fluência, se observa, muitas vezes, que ele está correlacionado com a energia de ativação para a autodifusão, mostrada na figura 2.18.

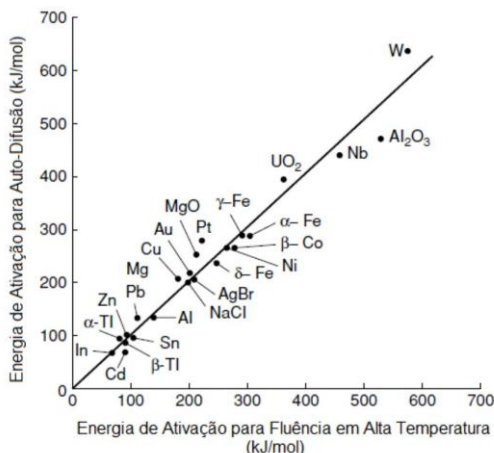


Figura 2.18- Correlação entre a energia de ativação para fluência e a energia de ativação para a difusão de diversos materiais (Reed, 2006).

Sob condições de deformação em elevadas temperaturas, admite-se que a taxa da tensão de cisalhamento em fluência, $\dot{\gamma}$, de um metal puro como o níquel, é proporcional à difusividade, a energia de ativação Q_v e ao termo pré-exponencial $D_{0,v}$. Assim tem-se:

$$\dot{\gamma} \propto D_{0,v} \exp \left\{ -\frac{Q_v}{RT} \right\} \quad \text{Equação 2.2}$$

A fim de comparar as diferentes classes de materiais, é útil normalizar T pela temperatura de fusão, T_m , e $\dot{\gamma}$ por $D_{Tm}/\Omega^{2/3}$, onde D_{Tm} é a difusividade na temperatura de fusão e Ω é o volume atômico. Daí obtém-se:

$$\bar{\dot{\gamma}} = \frac{\dot{\gamma} \Omega^{2/3}}{D_{Tm}} \propto \Omega^{2/3} \exp \left\{ -\frac{Q_v}{RT_m} \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right) \right\} \quad \text{Equação 2.3}$$

onde: $\bar{\dot{\gamma}}$ é a taxa de tensão de cisalhamento. Pode-se perceber que os termos mais importantes são a temperatura homóloga, T/T_m , e a combinação Q_v/RT_m . Também relevante é o parâmetro de normalização, $D_{Tm}/\Omega^{2/3}$.

Se for assumido que Q_v/RT_m apresenta o mesmo valor para os diferentes materiais utilizados em altas temperaturas, o melhor desempenho (que implica num valor pequeno de $\bar{\dot{\gamma}}$) é alcançado com

uma temperatura homóloga T/T_m baixa, o que enfatiza a importância dos materiais que fundem em temperaturas elevadas. Alternativamente, se for admitida a necessidade de trabalhar em uma determinada temperatura, por exemplo, $T = 0,8 T_m$, materiais com estruturas cristalinas que apresentarem o máximo Q_v/RT e o mínimo $D_{Tm}/\Omega^{2/3}$ são os que possuem as melhores propriedades.

Valores, para algumas estruturas cristalinas, da difusividade na temperatura de fusão (D_{Tm}) e da energia de ativação normalizada (Q_v/RT_m), são apresentados nas figuras 2.19 e 2.20, respectivamente. Os metais CFC apresentam valores muito altos para Q_v/RT_m e baixos para D_{Tm} , e estes são consideravelmente melhores do que os metais com estrutura CCC (cúbica de corpo centrado) e HCP (hexagonal compacta). Por exemplo, o valor de Q_v/RT_m é de 18,4 para metais CFC, que é maior que 17,3 para metais HCP e 17,8 para metais CCC. Já o valor de D_{Tm} dos metais CFC ($5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$), é menor que para cristais HCP ($2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) e CCC (10^{-12} a $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$). Outras observações também fortalecem tais conclusões. Por exemplo, as transformações CCC→CFC e CCC→HCP no Fe e no Ti, respectivamente, causam uma redução de 100 vezes na difusividade medida (Reed, 2006).

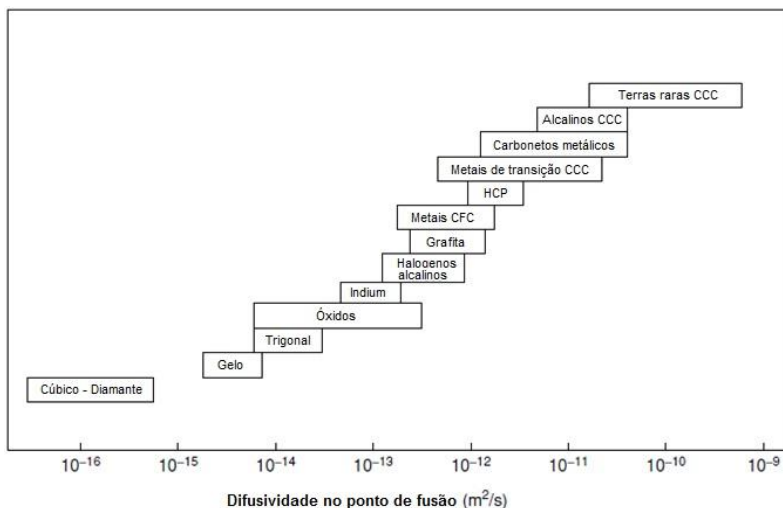


Figura 2.19- Valores da difusividade na temperatura de fusão para várias estruturas cristalinas (Reed, 2006).

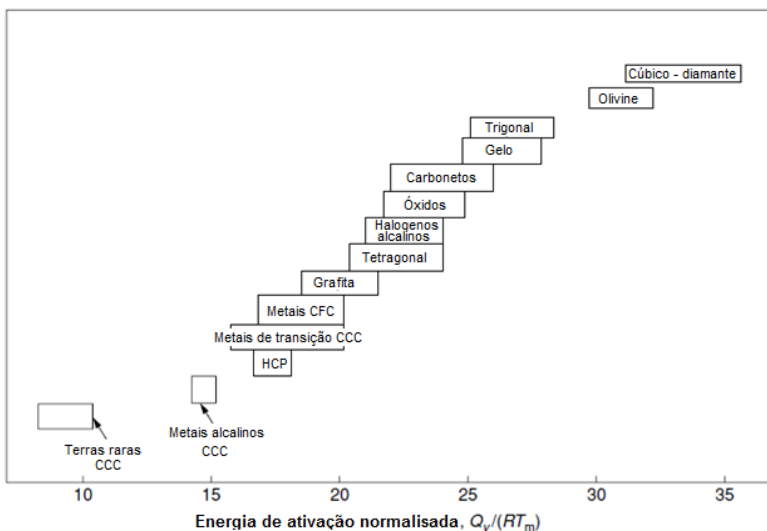


Figura 2.20- Energia de ativação normalizada para difusão de várias estruturas cristalinas (Reed, 2006).

A utilização do níquel para elevadas temperaturas pode, então, ser justificada pela combinação de sua estrutura cristalina cúbica de face centrada, do seu custo moderado e de suas baixas taxas de difusão para processos termicamente ativados.

2.3.2- Desenvolvimento histórico das superligas de níquel

O desenvolvimento das superligas começou nos Estados Unidos na década de 1930 (primeiramente à base de ferro e cobalto). No início da década de 1940 o níquel passou a ser aplicado, e logo as superligas de níquel tornaram-se as mais utilizadas. Além das turbinas de jatos e veículos espaciais em geral, as superligas de níquel encontram aplicações variadas em altas temperaturas, como em reatores nucleares, submarinos, usinas termoeletricas, equipamentos petroquímicos etc.

A melhoria no desempenho destes equipamentos deve-se ao desenvolvimento de novos materiais, bem como a melhoria de sistemas de refrigeração. Eles tem permitido o crescimento rápido da temperatura de queima e da eficiência das turbinas, por exemplo. A figura 2.21 mostra o aumento da temperatura de trabalho com o desenvolvimento das ligas utilizadas em pás de turbinas. Desde 1950, o aumento da temperatura de trabalho do material tem avançado em aproximadamente

10°C por ano. A importância deste aumento está relacionada ao fato de que um aumento de 56°C na temperatura de queima da turbina pode fornecer um correspondente aumento de 8-13 % na temperatura de saída e propiciar um aumento de 2-4 % na eficiência de um ciclo simples. Avanços em ligas e processamentos, embora sejam caros e demorados, fornecem significativas melhorias através do aumento da potência e da eficiência (Boyce, 2011).

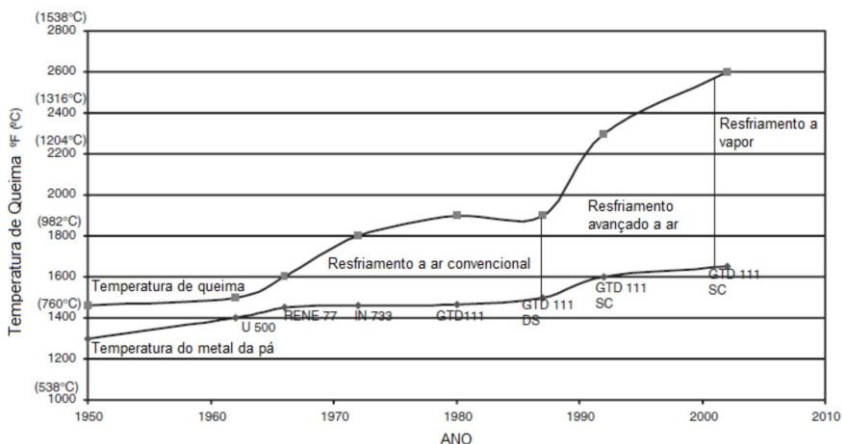


Figura 2.21. Aumento da temperatura de trabalho com relação ao desenvolvimento dos materiais das pás de turbinas (Boyce, 2011 e Schilke, 2004).

O aumento da capacidade das ligas em suportar altas temperaturas foi responsável pela maior parte do aumento da temperatura de trabalho até 1970, quando o sistema de refrigeração por ar foi introduzido, dissociando a temperatura de queima da temperatura no metal da pá. Além disso, como a temperatura do metal aproximou-se de 870°C, a corrosão a quente tornou a vida das pás mais limitante do que a força, até a introdução de revestimentos protetores. Nos anos 1980, então, a ênfase voltou-se para duas grandes áreas: i) melhorar a tecnologia dos materiais, para aumentar a capacidade das ligas das pás sem sacrificar a resistência à corrosão da liga; e ii) desenvolver tecnologia de refrigeração por ar, para atingir temperaturas de trabalho adequadas ao bom desempenho das novas turbinas (figura 2.22). O uso de resfriamento a vapor para aumentar ainda mais a eficiência de ciclo combinado em combustores foi introduzido em meados da década de

1990. A refrigeração por vapor em pás e palhetas fixas foi introduzida em operação comercial em 2002.

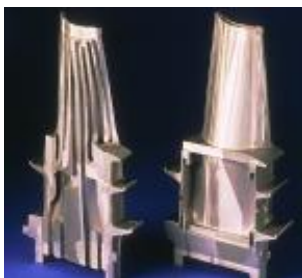


Figura 2.22- Pás com tecnologia de resfriamento por ar (Schilke, 2004).

Os avanços nos revestimentos também têm sido essenciais para garantir que o metal da base das pás fique protegido nas altas temperaturas. Revestimentos asseguram que a vida das pás se estendam e, em muitos casos, são utilizados como camada de sacrifício, a qual pode ser removida e novamente revestida (Boyce, 2011).

Revestimentos de pás foram originalmente desenvolvidos pela indústria de motores de avião para turbinas a gás de aeronaves. Para turbinas industriais, embora as temperaturas no metal sejam mais baixas elas estão geralmente sujeitas a contaminação excessiva ou ataque acelerado conhecido como corrosão a quente. A função de todo o revestimento é proporcionar na superfície uma camada de elementos muito aderentes que formam óxidos de proteção, protegendo assim, o material de base da oxidação, corrosão e degradação (Boyce, 2011).

Além do desenvolvimento dos sistemas de resfriamento e de revestimentos de pás, a evolução dos processos de fabricação foi decisiva no aumento da capacidade de operação em elevadas temperaturas. Esta evolução, desde o surgimento das primeiras superligas na década de 1940, é mostrada na figura 2.23. Nela, está evidenciada a melhora nas propriedades das superligas, através da medida de resistência em fluência, devido ao desenvolvimento dos processos de fabricação. Esta melhoria das propriedades em fluência se deve, principalmente, a cinco fatores: i) substituição de materiais forjados por fundidos; ii) desenvolvimento da fundição a vácuo; iii) introdução de processos de fabricação com solidificação direcional (microestrutura colunar); e v) remoção dos contornos de grãos e produção de material monocristalino (*single-crystal*).

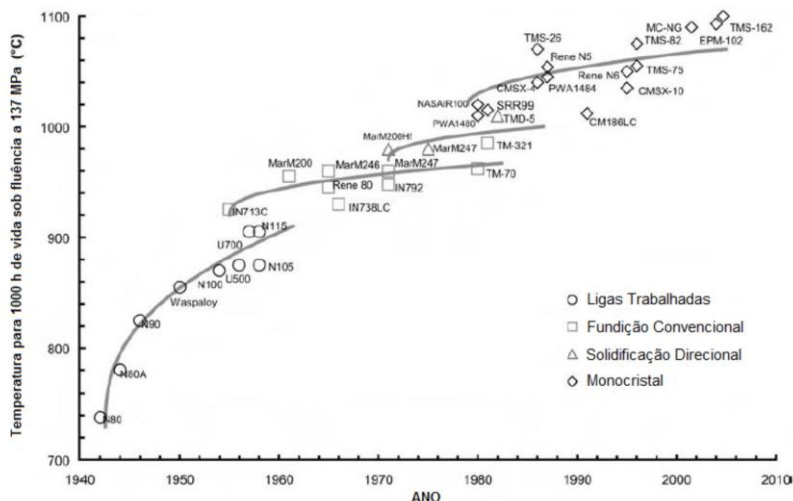


Figura 2.23- Evolução das propriedades em fluência, de superligas a base de níquel, ao longo dos anos (Reed, 2006).

Como mostrado na figura 2.23, o desenvolvimento histórico da fabricação de superligas resultou em um aumento considerável da temperatura de trabalho destes materiais. Originalmente, no início de 1940, foram utilizadas superligas à base de ferro, forjadas a frio. No decorrer desta década foi possível aumentar consideravelmente a temperatura de utilização das superligas através da fundição de precisão de ligas de cobalto.

2.3.2.1- Superligas trabalhadas

Entre as primeiras superligas obtidas por conformação mecânica está o monel, liga de níquel-cobre endurecida por precipitação, ou seja, com adições de titânio e alumínio para formar precipitados coerentes com a matriz, sendo produzido comercialmente desde 1928. O precipitado é denominado de gama linha (γ') e possui composição química de $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$. A partir de 1939 começou o desenvolvimento de ligas níquel-cromo-ferro, assim como de tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento de modo a maximizar sua resistência mecânica em alta temperatura.

No final de 1941, na Grã-Bretanha, foi desenvolvida a liga Nimonic 75 e pouco depois a liga endurecível por precipitação

denominada Nimonic 80. Esta última foi desenvolvida através de modificações da liga 75 contendo níquel (cerca de 80%), cromo e, também, adições de titânio e alumínio.

Durante o final dos anos 1940 foram desenvolvidas as ligas Waspaloy e M-252, que se caracterizaram pela adição de molibdênio com duplo efeito de endurecimento, por solução sólida e por formação de precipitados. Estas ligas foram então muito usadas na fabricação de palhetas de turbina forjadas. Na verdade, a primeira aplicação de muitas ligas de níquel trabalhadas foi na fabricação de palhetas de turbinas. Mais recentemente estas ligas passaram a ser aplicadas em outras áreas com menores exigências, quanto às propriedades, que as turbinas atuais e novas ligas passaram a ser desenvolvidas especificamente para este fim. Das primeiras ligas forjadas desenvolvidas, a M-252 permanece em uso na fabricação de estruturas de turbinas, enquanto a liga Waspaloy passou a ser usada na fabricação de componentes com menores temperaturas de trabalho (El-Bagoury et al, 2005).

Outra liga importante dentro deste grupo é a Incoloy 901. Esta liga, assim como outras ligas trabalhadas à base de níquel como Waspaloy e Astroloy, tem sua principal aplicação em discos forjados de turbinas (Sato et al, 2006). Essas ligas apresentam alta resistência mecânica nas temperaturas de serviço dos discos de turbinas. O desenvolvimento de materiais com resistência mecânica ainda mais alta permitiu o uso de discos mais finos, reduzindo o peso dos componentes e melhorando o desempenho dos motores.

2.3.2.2- Superligas fundidas

Como já mostrado na figura 2.23, ao final dos anos 50 o aumento das temperaturas de serviço das turbinas era limitado pela capacidade das ligas trabalhadas disponíveis. Através de estudos percebeu-se que o desenvolvimento de ligas com maior resistência mecânica e maiores temperaturas de trabalho poderia ser realizado por fundição. A adição de elementos como titânio, alumínio e tântalo de forma mais controlada e precisa, por exemplo, permitiu aumentar a resistência mecânica. Estes elementos elevam as temperaturas de transformação de fases aproximando-as da temperatura de fusão. Outro fator favorável é o maior controle da microestrutura apresentada após solidificação quando comparada com a microestrutura das peças conformadas (como as peças forjadas, por exemplo).

A utilização de novos processos de fundição (solidificação direcional e monocristal) permitiu o desenvolvimento, ao longo dos

anos, desta classe de ligas. Entre as ligas fundidas mais usadas estão a 713C, a Inconel 100, a B-1900, a Udimet 500, a René 77, a René 80, a Inconel 738, a GTD-111 entre outras.

A necessidade de desenvolver ligas com melhor resistência à corrosão em altas temperaturas e com boa resistência mecânica levou ao aumento do teor de cromo, principalmente na fabricação de turbinas industriais a gás que devem suportar longo tempo de serviço em alta temperatura, resistindo à corrosão a quente. Algumas dessas turbinas podem operar com combustíveis contendo enxofre e vanádio, ou podem ser utilizadas em embarcações, entrando em contato com sais marinhos. Para essas aplicações foram desenvolvidas ligas com melhor resistência à corrosão em altas temperaturas, mantendo simultaneamente alta resistência a fluência.

Na década de 1980, pás da liga IN-738 foram amplamente utilizadas. A liga IN-738 era o padrão de corrosão reconhecido para a indústria. As pás com solidificação direcional (DS), usadas pela primeira vez em motores de avião mais de 25 anos atrás, foram adaptadas e introduzidas nas grandes turbinas industriais para a produção de bicos e pás de tecnologia avançada. A pá obtida por solidificação direcional tem uma estrutura de grãos paralelos com o eixo principal da peça e não contém contornos de grão transversais, como em pás comuns. O uso de pás direcionalmente solidificadas resultou em um aumento substancial da vida sob fluência, ou aumento substancial na tensão admissível. As pás obtidas por solidificação direcional possuem resistência ao impacto superior à pás equiaxiais, em cerca de 33% (Boyce, 2011).

No final de 1990, as pás de monocristais (*single-crystal*) foram introduzidas em turbinas a gás. Essas pás oferecem adicional benefício na fluência e fadiga através da eliminação de contornos de grãos. No material monocristalino, todos os contornos de grão são eliminados e um cristal único com orientação controlada é produzido. Ao eliminar todos os contornos de grãos um aumento substancial do ponto de fusão da liga pode ser conseguido, proporcionando assim um aumento correspondente da resistência em alta temperatura. A resistência à fluência e à fadiga transversal é aumentada, em comparação com as estruturas equiaxiais ou DS. Em fadiga de baixo ciclo, a vantagem de ligas monocristalinas em comparação com as equiaxiais e as ligas DS, é um aumento da vida em cerca de 10% (Boyce, 2011).

A superliga mais recentemente desenvolvida foi a GTD-111, produzida pela General Electric para uso em pás de turbinas a gás. Ela apresenta maior resistência à ruptura por fluência que a liga IN-738

(suporta cerca de 20°C a mais), bem como maior resistência à fadiga de baixo ciclo (Daleo e Wilson, 1998; Sajjadi et al, 2001 e 2002).

A liga GTD-111 com grãos equiaxiais entrou em serviço em 1984, e a de solidificação direcional GTD-111 (DS) foi introduzida no final dos anos 80 (Schilke et al, 2004 e Eldrid et al, 2001).

A tabela 2.4 mostra as superligas comumente utilizadas na fabricação de pás móveis e palhetas fixas de turbinas.

Tabela 2.4- Ligas para palhetas (fixas no estator) e pás (móveis do rotor) de diferentes tipos de turbinas (Aoki, 2000).

Fabricante do equipamento original	Modelo da turbina	Liga das Palhetas	Liga das Pás	Revestimento
Alstom (ABB)	11NZ	IN939	IN738LC	NiCrAlY + Si
	GT24/GT26	Solidificação direcionada da liga CMZ47L C(R1)/MasM247L C(R2&3)/(IN738) (R4&5)	Solidificação direcionada da liga CMZ47L C(R1-3)/MarM24LC (R4&5)	TBC (R1V)/NiCrAlY + Si (R2-4 B&V)
GE	7/9EA	FSX-141	GTD111(R1)/IN738(R2)/U-50C(R3)	RT22 - GT29-In+(R1B)
	7/9FA	FSX-414 (R1)/GTD222(R2&3)	Solidificação direcionada da liga GTD111 (R1)/GTD111 (R2)	GT33-In(R1)/GT29-In+(R2)/(R3)
	7H	BC René N5 (R1)/D8 GTD222 (R2) René IOS (R3)/GTD222 (R4)	Sc René N5 (R1) Solidificação direcionada da liga GTD111 (R2) e GTD444 (R3&4) (Versão de solidificação direcionada da René N4)	TBC (R1&2 B&V) todos os outros GT33
Siemens	V84/94.2	IN939	IN738LC (R1,2&3)/IN792(R4)	CoNiCrAlY+Si
	V84/94.3A	(SC)PWA1483 (R1&2)/IN939 (R3&4)	(SC)PWA1483(R1&2)	TBC (EB-PVD) (R1B)/MCrAlY+Re
S-W	501D5/D5A	ECY-768 (R1&3)/X-45(R2&4)	IN738 (R1)/U-520 (R2,3&4)	TBC/MCrAlY
	501P	ECY-768 (R1,2&3)/X-45 (R4)	IN738LC	TBC (R1 B&V)/MCrAlY (R2&3B)/J(R4B)
	501G	IN939	Solidificação direcionada da liga MMCOZ (R1&2)/EA CM247 (R3&4) ou CM 247 (R1&2)	TBC (EB-PVD) (R1 B&V) TBC (R2 B&V)/MCrAlY (R3 B&V)
MHI	501/701F	MGA2400 (liga de níquel policristalina)	MGA1400 policristalina	TBC (R1 B&V)/MCrAlY (R2&3 B)
	501/701G	MGA2400 (liga de níquel policristalina)	MGA1400 de solubilização direcionada (R1&2)/MGA1400 policristalina (R3&4)	TBC (R1&2B&V)/MCrAlY (R3 B&V)

A boa resistência à corrosão dessas ligas é obtida pela adição de teores de cromo moderadamente altos (cerca de 20%) juntamente com uma razão titânio/alumínio relativamente alta (> 1).

O uso do Háfnio, em ligas como TRW-NASA VIA e Mar-M 247, melhorou a ductilidade em temperaturas intermediárias, embora estas ligas, que apresentam elevada resistência mecânica, possuam resistência à corrosão relativamente baixa. Por outro lado, a liga Inconel 792 combina a alta resistência mecânica da liga Inconel 100 com a excelente resistência à corrosão em alta temperatura da liga Udimet 500.

2.3.3- Processos de fabricação

Os principais processos de fabricação de componentes para turbinas a gás são por processamento termomecânico, fundição e metalurgia do pó. Para a fabricação de pás de rotores, que requerem alta precisão nas dimensões, acabamento superficial e complexo sistema de orifícios e passagens internas para resfriamento, a fundição de precisão tem se colocado como método mais indicado (Sims, et al., 1995).

Conforme já mencionado, as pás fundidas evoluíram de uma estrutura de grãos equiaxiais, para grãos colunares produzidos por solidificação direcional, e para uma estrutura monocristalina na matriz. A eliminação de contornos de grãos possibilitou a eliminação da segregação de elementos de liga nos contornos como carbono, boro e zircônio. Como o mecanismo de movimentação de discordâncias ocorre em função dos contornos de grãos, estas superligas monocristalinas apresentam aumento na temperatura solidus e níveis mais elevados de resistência à fluência (Durand-Charre, 1997).

A fundição à vácuo, desenvolvida por volta de 1950, possibilitou um controle bastante preciso da composição química destas superligas, assim como a redução das contaminações. Isso resultou em uma revolução nas tecnologias de produção, como a solidificação direcional de ligas (em torno de 1960) e, mais tarde, o desenvolvimento de superligas monocristalinas (nos anos 70). Cada um destes aprimoramentos da tecnologia de fundição resultou em uma maior temperatura de utilização (El-Bagoury e Nofal, 2010).

O processo de solidificação direcional contribuiu significativamente para melhorar a força de empuxo e a confiabilidade das turbinas aeronáuticas. Já as superligas monocristalinas consistem em um cristal ou grão único, o que significa que elas não possuem contornos de grão. As propriedades mecânicas da maioria das ligas policristalinas dependem dos contornos de grão que reduzem a resistência à fluência em temperaturas elevadas.

A figura 2.24 mostra as diferenças entre as microestruturas de pás de turbinas convencionais, com solidificação direcional e monocristalina.

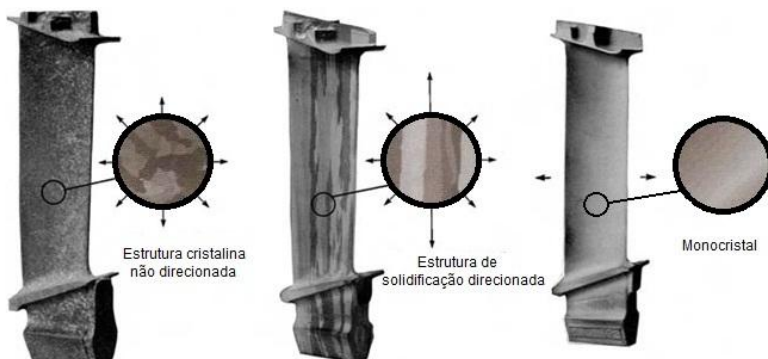


Figura 2.24- Microestruturas de componentes policristalinos, monocristalinos e com solidificação direcional (adaptado de Reed, 2006, e El-Bagoury e Nofal, 2010).

Com relação à evolução dos processos de fabricação, o desenvolvimento de novas técnicas foi impulsionado pela dificuldade encontrada na usinagem de palhetas e rotores de turbinas a gás, devido às suas geometrias complexas. Assim, a introdução da fundição de precisão garantiu, por sua vez, a produção destas com precisão dimensional e qualidade superficial. Adicionalmente, com a introdução de técnicas de solidificação direcional, a fundição de precisão tornou-se um processo importante na melhoria do desempenho mecânico destes componentes (Azevedo et al, 2001).

O processo de fundição de precisão sob vácuo das superligas à base de níquel permitiu o controle da atmosfera, evitando elementos contaminantes na liga e permitindo maior precisão na composição química final. Hoje em dia, este processo é utilizado de modo muito econômico na produção seriada (Aoki, 2000).

A microestrutura e as propriedades dos materiais fundidos em moldes de precisão geralmente são influenciadas pelos seguintes parâmetros: superaquecimento do metal líquido; temperatura de vazamento; temperatura do molde cerâmico; temperatura de equilíbrio metal-molde; tempo até alcançar a temperatura de equilíbrio e taxa de resfriamento durante a solidificação (Chandrasekariah e Seshan, 1995).

Todas as propriedades das peças fundidas são influenciadas pelo tamanho do grão. Portanto, a seleção dos parâmetros de processo é muito importante. Na maioria das superligas de níquel, obtidas pelo processo de fundição de precisão, é possível controlar o tamanho e a homogeneidade dos grãos por meio da variação da temperatura de

vazamento e da temperatura de preaquecimento do molde (Chang e Chou, 1986).

O processo de fundição de precisão tornou possível a fabricação destas superligas de níquel, destinadas, principalmente, a peças especiais utilizadas em solicitações em altas temperaturas que podem atingir cerca de 90% do ponto de fusão (El-Bagoury e Nofal, 2010).

Uma forma de fabricação destas pás é através do processo de fundição de precisão por cera perdida, utilizada desde meados da década de 1960. Este processo proporciona grande flexibilidade de projeto para os sistemas de refrigeração interna. Por exemplo, no molde é adicionado um núcleo que, após solidificação da liga, é retirado para formar passagens de ar de refrigeração e para proporcionar a redução de peso.

No processo convencional de fundição equiaxial o metal fundido é vertido num molde de cerâmica a uma pressão abaixo de 10^{-2} Torr (10^{-2} mm de Hg). O vácuo é utilizado na maior parte dos casos, exceto para algumas ligas de cobalto, para evitar que os elementos altamente reativos das superligas reajam com o oxigênio e o nitrogênio do ar. Com um controle adequado das condições térmicas do metal e do molde, o metal fundido se solidifica em seguida, a partir da superfície para o centro do molde, criando uma estrutura equiaxial. Os exemplos das figuras 2.25 e 2.26 indicam a flexibilidade do processo em produzir design e tamanho variados (Schilke, 2004).

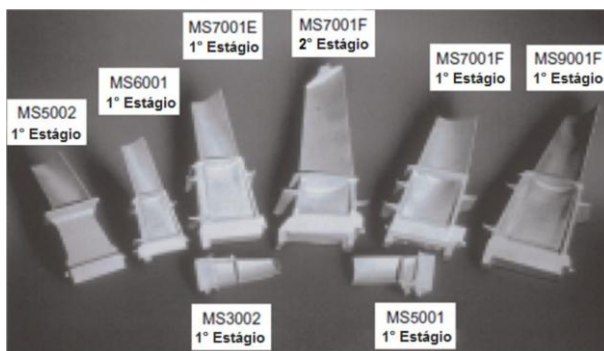


Figura 2.25- Pás móveis fundidas (Schilke, 2004).

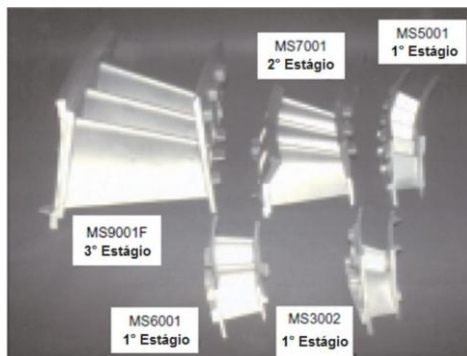


Figura 2.26- Pás fixas fundidas (Schilke, 2004).

A pá MS5002C foi a primeira fabricada por solidificação direcional e tem estado em serviço comercial desde 1989. A orientação da estrutura de grãos fornece um módulo de elasticidade favorável na direção longitudinal aumentando a resistência à fadiga. A figura 2.27 mostra três exemplos recentes de solidificação direcional para pás do primeiro estágio. Os materiais foram atacados para revelar a forma alongada dos grãos (Schilke, 2004).

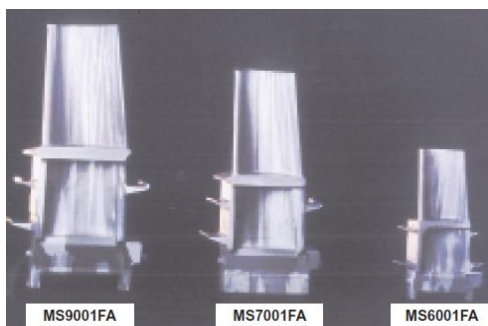


Figura 2.27- Pás obtidas por solidificação direcional (Schilke, 2004).

2.3.4- Superligas para pás de turbinas

O principal material das pás do primeiro estágio de turbinas a gás, atualmente em uso, é a liga GTD-111 DS (solidificação direcional). A utilização da solidificação direcional resulta em um aumento substancial da vida sob fluência, ou em um aumento na tensão admissível para a mesma vida. A figura 2.28 mostra a vantagem da liga GTD-111 DS em comparação com a equiaxial (Schilke, 2004).

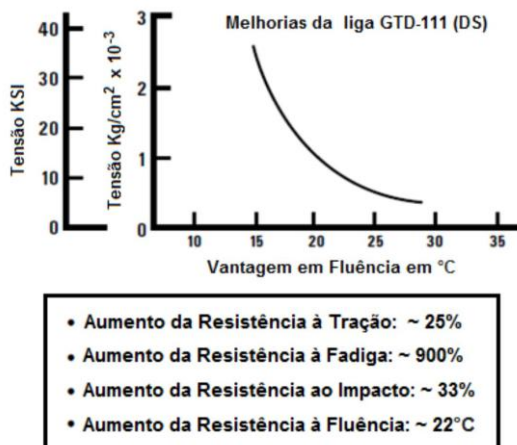


Figura 2.28- Comparação entre as propriedades da liga GTD-111 DS e equiaxial (Schilke, 2004).

No projeto desta liga foram utilizados conceitos de estabilidade de fases e outras técnicas preditivas para controlar os níveis de elementos químicos críticos (Cr, Mo, Co, Al, W e Ta), mantendo assim a resistência à corrosão a quente em maiores níveis de força, sem comprometer a estabilidade das fases (Schilke, 2004).

Um esforço considerável foi feito para desenvolver a liga GTD-111 de modo que ela pudesse ser usada para produzir pás fundidas de alta qualidade. No início, os ensaios foram realizados para simular o primeiro estágio, mas, mais recentemente, estes tem se expandido, e a liga GTD-111 já está sendo usada em pás maiores do último estágio das turbinas (Schilke, 2004).

Até o momento os resultados publicados relativos às propriedades metalúrgicas e mecânicas da liga GTD-111, bem como de procedimentos de rejuvenescimento relevantes, são limitados. Sabe-se que a microestrutura da liga GTD-111 se degrada quando exposta a longo período em operação em alta temperatura, com efeitos negativos sobre as propriedades mecânicas da liga. Portanto, a recuperação das características microestruturais e das propriedades mecânicas do material original devem ser parte do processo de rejuvenescimento das pás (Kountras, 2004).

A liga IN-738 foi utilizada como material de pás do primeiro estágio em todos os modelos construídos entre 1971 e 1984, até que a liga GTD-111 foi introduzida. Hoje, a liga IN-738 ainda é utilizada no

primeiro estágio de muitas turbinas, porém tem sido usada mais recentemente, como material das pás do segundo e terceiro estágios. A liga IN-738 é uma superliga que apresenta uma excelente combinação de resistência em temperaturas elevadas e resistência à corrosão a quente. Ela foi especificamente projetada para a aplicação em turbinas a gás industriais, diferente de outras ligas projetadas inicialmente para aeronaves (Schilke, 2004).

A liga IN-738 foi desenvolvida pela Nickel Company International, mas sua composição química foi posteriormente modificada pela GE para melhorar a sua fluidez. Isto, juntamente com um trabalho considerável em modificar as técnicas de fundição, permitiu a adoção comercial desta liga (Schilke, 2004).

A liga IN738LC é utilizada com estrutura equiaxial de solidificação tendo ainda ampla aplicação em palhetas, mesmo com advento das ligas com solidificação direcional e monocristalinas. O termo LC ("Low Carbon") é utilizado para indicar baixo carbono (Macedo, 2005).

Muitas das pás do terceiro estágio de turbinas a gás são feitas atualmente da liga U-500, uma liga que foi usada nas pás do primeiro estágio em meados dos anos 60. Como a IN-738 e a GTD-111, esta liga é à base de níquel e endurecida por precipitação da fase gama linha (γ'). Está atualmente sendo utilizada nas pás dos últimos estágios em alguns modelos de turbinas a gás (Schilke, 2004).

Após a introdução da liga GTD-111 DS, os esforços no desenvolvimento de superligas estão agora concentrando-se em processamento de ligas monocristalinas (SC). Esta estrutura oferece um potencial para melhorar ainda mais a resistência do material a altas temperaturas (Schilke, 2004).

Uma vantagem está mostrada na figura 2.29, onde a vida sob fadiga de baixo ciclo das ligas monocristalinas é comparada com as vidas das ligas equiaxiais e DS. Outra comparação entre as ligas é realizada pela capacidade de serviço em altas temperaturas, mostradas na figura 2.30 (Schilke, 2004).

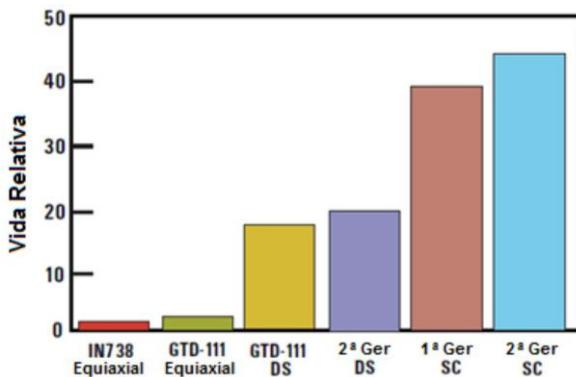


Figura 2.29- Vida em fadiga de baixo ciclo das principais ligas utilizadas no primeiro estágio de turbinas a gás (Schilke, 2004).

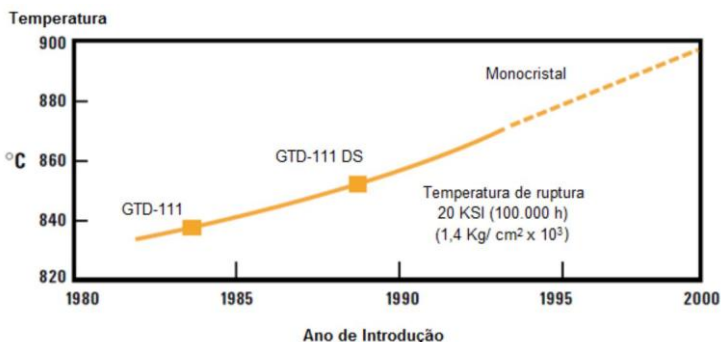


Figura 2.30- Melhoria da capacidade em altas temperaturas em função do desenvolvimento do processo de solidificação da liga GTD-111 (Schilke, 2004).

2.3.5- Morfologia e constituintes das superligas de níquel

Conforme já mencionado, as superligas à base de níquel são um grupo de ligas inicialmente desenvolvido para trabalhar em temperaturas entre 500 e 1000°C (Donatchie, 2002). A microestrutura que permite com que elas sejam utilizadas nestas condições é caracterizada pela combinação de uma matriz austenítica endurecida por solução sólida (fase γ) e da elevada fração volumétrica de precipitados coerentes formados por Ti, Nb, Ta e Al (fase γ') (Sugahara et al, 2009).

A fina dispersão, da ordem de nanômetros, dos precipitados coerentes γ' uniformemente distribuídos ancora os contornos de grão, o que retarda ou, até mesmo, impede a recristalização do material. Este

ancoramento impede a movimentação dos contornos de grão, o que evita o surgimento de vazios nestes sítios, que levariam o componente a falha.

Um exemplo de liga utilizada em condições de altas temperatura é a liga PM 1000 (produzida pela empresa Plansee AG – Áustria). Ela apresenta alta resistência à fluência e à oxidação mesmo em temperaturas próximas ao seu ponto de fusão (Bradley, 1988, e Plansee, 2001). A microestrutura da liga PM 1000 consiste de grãos grosseiros alongados e paralelos, o que possibilita melhor resistência à fluência quando comparada com ligas com uma estrutura de grãos equiaxiais (Stephens e Nix, 1985). Uma forte textura de fibra $\langle 001 \rangle$ resultante da recristalização secundária também está presente nesta liga (Heilmaier e Muller, 1999). Partículas finas e uniformemente distribuídas exercem apreciável força de ancoragem nos contornos, retardando a recristalização (Sandim et al, 2006).

A microestrutura básica de uma superliga de níquel é constituída de (Decker e Sims, 1972; Lvova e Norsworthy, 2000; Choi et al, 2008 e El Bagoury e Nofal, 2010):

a- Fase γ (gama): É a matriz básica que consiste em uma fase austenítica, cúbica de face centrada, à base de níquel, que pode conter elevados teores de elementos em solução sólida como o cromo, cobalto, tungstênio e molibdênio (Kountras, 2004).

Embora o Ni puro não se caracterize por apresentar elevado módulo de elasticidade ou baixa difusividade (duas características que melhoram a fluência e resistência a ruptura), a matriz γ é amplamente utilizada em alta temperatura. Algumas ligas à base de Ni são utilizadas em temperaturas superiores a 80% de suas temperaturas de fusão ($0,8 \times T_m$) e apresentam boa resistência à ruptura por fluência devido aos seguintes fatores (Sims et al, 1987):

i. Boa estabilidade de fases em ligas com grande percentual de Ni.

ii. A adição de Cr forma óxidos superficiais protetivos (Cr_2O_3) que inibem a difusão de elementos metálicos, oxigênio, nitrogênio e outros elementos atmosféricos agressivos.

iii. Em temperaturas elevadas tendem a formar Al_2O_3 na superfície do componente, o que confere uma excepcional resistência à oxidação.

b- Fase γ' (Gama Linha): Fase formada por precipitados (principalmente $\text{Ni}_3(\text{Al};\text{Ti})$), sendo a principal responsável pelo aumento da resistência das superligas à base de níquel. Em algumas ligas, atinge percentagens em torno de 70%.

Esses compostos intermetálicos, de rede cristalina CFC, precipitam coerentemente com a matriz austenítica. Sua morfologia depende dos parâmetros de rede da matriz e da própria fase. Quanto maior a coerência maior o ancoramento interfásico conferindo forma cuboidal a fase γ' (figura 2.31).

As interfaces Ni/ γ' possuem energia interfacial muito baixa ($\sim 20 \text{ mJ.m}^{-2}$) permitindo maior estabilidade microestrutural em altas temperaturas. A desorientação entre a matriz e os precipitados pode variar entre zero e cerca de 0,2%, dependendo da composição. É interessante que a vida total sob fluência dessas ligas pode ser aumentada por um fator de 50 vezes pelo controle cuidadoso da composição visando um nível de incoerência o mais próximo a zero possível (Porter e Easterling, 1992).



Figura 2.31- Precipitação de γ' na matriz γ (El-Bagoury e Nofal, 2010).

Os precipitados γ' na liga GTD-111 são distribuídos uniformemente na matriz γ , com duas morfologias/tamanhos:

- i. Precipitados γ' primários, com forma cúbica e tamanho entre 0,3 e 0,5 μm .
- ii. Precipitados γ' secundários, com forma esférica e tamanho médio de 0,1 μm .

As propriedades das ligas ricas em γ' são bastante dependentes de fatores como:

- i. Fração Volumétrica de γ' ;
- ii. Tamanho de precipitados γ' ;
- iii. Endurecimento por solução sólida em ambos γ e γ' ; e
- iv. Presença de precipitado γ' hiperfino (secundário).

Resumidamente, pode-se dizer que o aumento da resistência da liga é conseguido por meio de interações de discordâncias, que são

forçadas a cortar ou contornar os precipitados γ' . Além disso, a ductilidade intrínseca de γ' confere resistência ao início da fratura do material.

c- Gama duas linhas (γ''): Em algumas ligas, como a Inconel 718, pode-se observar a precipitação de outra fase, também coerente com a matriz, chamada de γ'' . Esta fase também é endurecedora e sua precipitação é determinada inicialmente pela porcentagem de nióbio no material, e também pela temperatura e tempo de envelhecimento. A fase γ'' é mais rica em Nb e tem morfologia de disco enquanto que γ' é mais rica em alumínio e possui morfologia globular ou cuboidal. Além disso, sua estrutura cristalina é tetragonal de corpo centrado.

d- Carbonetos primários MC: A formação de carbonetos (com elementos resistentes ao calor) pode ter influência sobre as propriedades das superligas. Sua distribuição ancora os contornos de grão retardando ou mesmo impedindo a recristalização do material. Este ancoramento evita a movimentação dos contornos evitando a formação de vazios que levam a falha do componente (El-Bagoury e Nofal, 2010).

Os carbonetos primários são formados durante a solidificação, sendo mais frequentes os carbonetos MC ricos em Ti, Ta ou Hf (Voort et al, 1985). Eles são distribuídos heterogeneamente no material, precipitam tanto nos contornos como no interior dos grãos e tem normalmente morfologia irregular (figura 2.32).

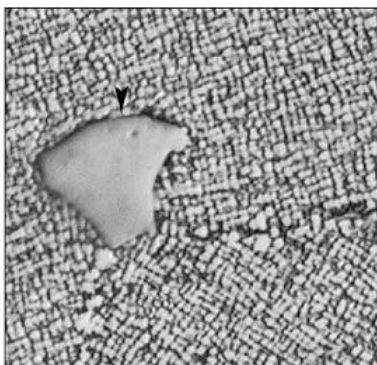
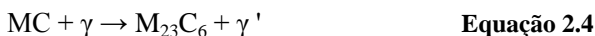


Figura 2.32- Carboneto MC em superliga a base de Ni (Lvova, 2006).

e- Carbonetos secundários $M_{23}C_6$: Como visto, durante o processo de solidificação da superliga o carboneto primário é MC. Já outros carbonetos ($M_{23}C_6$, M_6C , Cr_7C_3 e Cr_3C_2) podem se formar durante os tratamentos térmicos ou durante envelhecimento em

serviço. A precipitação de carbonetos pode aumentar a resistência mecânica da superliga, quando estes se apresentarem na forma de partículas discretas ao longo dos grãos, ou reduzir a resistência mecânica, quando se apresentam na forma lamelar ou de filme contínuo nos contornos dos grãos.

Durante o tratamento térmico de produção e durante exposição em serviço, as seguintes reações expressam a decomposição dos carbonetos MC e a formação de carbonetos secundários:



Essas reações formam os carbonetos secundários ($M_{23}C_6$ e M_6C) e a fase γ' em várias regiões, mas mais comumente nos contornos de grão. Ambos os carbonetos e a fase γ' formados são importantes. Acredita-se que os carbonetos inibam o deslizamento dos contornos de grão assim como γ' . A fase γ' gerada nesta reação ainda envolve os carbonetos em uma camada resistente à deformação (Koutras, 2004).

Os carbonetos secundários ($M_{23}C_6$) são ricos em Cr, podendo ter em solução, principalmente, Ni, Mo ou W. Precipitam geralmente nos contornos de grão formando filmes contínuos (figura 2.33). Nesta forma a resistência mecânica é reduzida (Almeida, 2003).

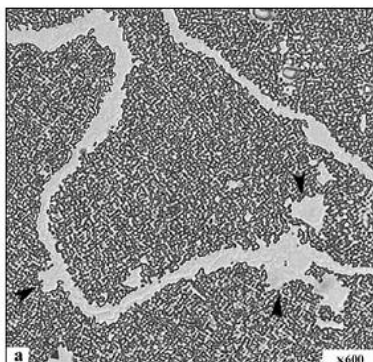


Figura 2.33- Microestrutura da liga GTD-11 – filme de $M_{23}C_6$ no contorno de grão (Lvova, 2006).

O níquel não é um forte formador de carbonetos, mas pode estar em solução em pequenas quantidades nos mesmos.

Carbonetos do tipo M_6C geralmente se apresentam em forma de blocos nos contornos de grão e podem controlar o tamanho de grão. São geralmente ricos em molibdênio e tungstênio, mas outros elementos, como cromo, níquel ou cobalto também são solúveis nestes carbonetos e são comuns em ligas a base de níquel (Mankins e Lamb, 1990).

Os carbonetos M_7C_3 (predominantemente Cr_7C_3) não são muito observados em superligas a base de níquel. Eles estão presentes em ligas a base de cobalto e na liga Nimonic 80A (superliga a base de níquel-cromo-titânio-alumínio), quando aquecido acima de $1000^\circ C$ (Voort et al, 1985).

A estrutura compacta CFC dos carbonetos dos contornos de grão os tornam muito resistentes. Assim, promovem o aumento da resistência à ruptura da liga inibindo o deslizamento dos grãos. No entanto, em alguns casos, a ruptura no material é iniciada pela fratura desses mesmos carbonetos nos contornos dos grãos, ou por decoesão da interface do carboneto com o grão.

Em geral, o efeito dos carbonetos nos contornos de grão sobre as propriedades mecânicas de superligas é complexo e ainda não está claro se eles são “essenciais” (para aumentar da resistência mecânica através do endurecimento por precipitação) ou devem apenas ser “tolerados” (prejudiciais quando formando filmes contínuos) nas superligas à base de Ni (Sims et al, 1987).

f- Fases TCP: Sob certas condições, por exemplo, quando determinados elementos químicos são adicionados em excesso ou quando tratamentos térmicos inadequados são realizados, fases topologicamente fechadas (TCP) podem se formar. Estas fases podem ocorrer durante o tratamento térmico de solubilização mas também durante a vida em serviço da liga. Em várias ligas à base de Ni, as fases TCP (σ , δ , μ , η , e as fases de Laves) ocorrem e se apresentam, geralmente, com morfologia de placas.

A fase delta (δ) é incoerente com a matriz γ , portanto não aumenta da resistência mecânica como as fases γ' e γ'' . Possui uma estrutura cristalina ortorrômbica e pode ser encontrada como placas ao longo dos grãos ou nucleando nos contornos de grão. A presença desta fase pode controlar o tamanho de grão em ligas conformadas.

A nucleação da fase sigma (σ), muitas vezes, ocorre junto aos carbonetos nos contornos de grão. Nesta região a concentração de elementos para a formação de fase σ (Cr e Mo) é geralmente elevada. A fase σ possui estrutura semelhante a do carboneto $M_{23}C_6$, existindo considerável coerência entre eles.

A fase σ é um composto intermetálico duro, conhecida por ter efeitos prejudiciais sobre as propriedades mecânicas da liga (Sims et al, 1987 e Cieslak et al, 1986). Isto pode ser atribuído às seguintes razões:

i. As placas de fase σ são frágeis e por nuclearem próximas aos carbonetos nos contornos de grão, oferecem um caminho para o início e propagação de trincas.

ii. A fase σ contém uma grande quantidade de elementos refratários (Cr, Mo, W) e acabam empobrecendo a matriz γ . Assim, o efeito do endurecimento por solução sólida na fase γ diminui.

g- Microestrutura do Contorno de Grão: Na liga GTD-111, bem como em várias outras superligas à base de Ni, os tratamentos térmicos e as exposições em altas temperaturas geram um filme de fase eutética γ' ao longo dos contornos de grão (figura 2.34). Esta formação ocorre pela degradação de carbonetos MC, que conforme visto anteriormente, forma as fases γ' , $M_{23}C_6$ e M_6C . Esta concentração de γ' fornece uma melhor combinação de resistência e ductilidade do que o carboneto MC sozinho. Os novos carbonetos formados se apresentam envolvidos pela fase γ' , e esta morfologia inibe o começo da fratura intergranular aumentando a vida até ruptura do material. No entanto, a formação dessas camadas em excesso pode ter efeito negativo sobre as propriedades mecânicas. Quando as camadas $\gamma' / M_{23}C_6 / M_6C$ se tornam muito grosseiras, o contorno é fragilizado e facilita a formação de trincas. O crescimento contínuo da fase γ' , eventualmente, reduz a resistência à fluência do material.

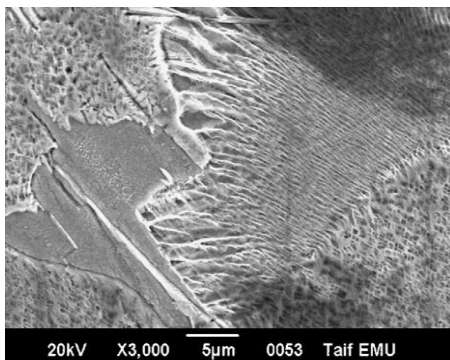


Figura 2.34- Região do contorno de grão da liga GTD-111 – Fase γ' eutética. (El Bagoury, 2010).

A tabela 2.5 mostra os possíveis constituintes encontrados em superligas à base de Ni e suas características estruturais.

Tabela 2.5- Constituintes observados em superligas. (ASM Heat Treater's Guide, 1996).

Fase	Estrutura Cristalina	Parâmetro Lattice, nm	Fórmula
γ'	cfc ($L1_2$ ordenado)	0,3561 para o Ni_3Al puro até 0,3568 para $Ni_3(Al_{0,5}Ti_{0,5})$	Ni_3Al $Ni_3(Al,Ti)$
η	hcp ($D0_{24}$)	$a_0 = 0,5093$ $c_0 = 0,8276$	Ni_3Ti (sem solubilidade de outros elementos)
γ''	tcc ($D0_{22}$ ordenado)	$a_0 = 0,3624$ $c_0 = 0,7406$	Ni_3Nb
Ni_3Nb (δ)	Ortorrômbica (Cu_3Ti ordenado)	$a_0 = 0,5106 - 0,511$ $b_0 = 0,421 - 0,4251$ $c_0 = 0,452 - 0,4556$	Ni_3Nb
MC	Cúbica	$a_0 = 0,430 - 0,470$	TiC ; NbC ; HfC
$M_{23}C_6$	cfc	$a_0 = 1,050 - 1,070$ (varia com a composição)	$Cr_{23}C_6$ (Cr, Fe, W, Mo) $_{23}C_6$
M_6C	cfc	$a_0 = 1,085 - 1,175$	Fe_3Mo_3C ; Fe_3W_3C ; Fe_3Nb_3C ; Ta_3Co_3C
M_7C_3	Hexagonal	$a_0 = 1,398$ $c_0 = 0,4523$	Cr_7C_3
M_3B_2	Tetragonal	$a_0 = 0,560 - 0,620$ $c_0 = 0,300 - 0,330$	Ta_3B_2 ; V_3B_2 ; Nb_3B_2 ; (Mo, Ti, Cr, Ni, Fe) $_3B_2$
MN	Cúbica	$a_0 = 0,4240$	TiN ; NbN ; ZrN
μ	Romboédrica	$a_0 = 0,475$ $c_0 = 2,577$	Co_2W_6 ; (Fe, Co) $_2(Mo, W)_6$
Laves	Hexagonal	$a_0 = 0,475 - 0,495$ $c_0 = 0,770 - 0,815$	Fe_2Nb ; Fe_2Ti ; Fe_2Mo ; Co_2Ta ; Co_2Ti
σ	Tetragonal	$a_0 = 0,880 - 0,910$ $c_0 = 0,450 - 0,480$	$FeCr$; $FeCrMo$; $CrFeMoNi$; $CrCo$; $CrNiMo$

Os diagramas de equilíbrio (ou de fase) auxiliam na interpretação das fases constituintes de superligas, sendo o sistema Ni-Al fundamental para esta compreensão. Nele as reações entre γ (Ni), γ' (Ni_3Al) e a fase líquida (“L”) e entre β (Ni_3Al), γ' e a fase líquida representam um ponto importante para a análise correta da formação das fases (figura 2.35). Alguns estudos consideram estas reações como peritética ($\gamma/\gamma'/L$) e eutética ($\beta/\gamma'/L$), porém, outros estudos utilizando diferentes aproximações experimentais mostram que o intervalo de temperatura entre estas duas reações é de apenas 2°C . Sendo este intervalo de temperatura tão curto, fica claro que pequenas variações na composição ou nas condições de solidificação podem alterar o processo de nucleação e favorecer uma ou outra reação (Durrand-Charre, 1997).

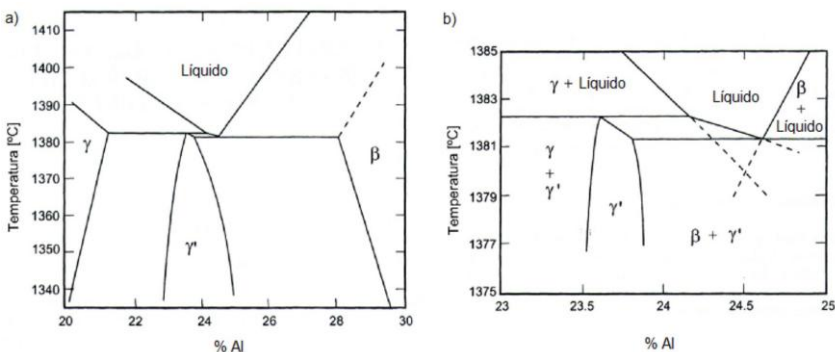


Figura 2.35- a) Diagrama de equilíbrio Ni-Al experimental; b) Detalhe da região próxima da composição eutética. O intervalo de temperatura entre a reação peritética ($\gamma + L \leftrightarrow \gamma'$) e a região eutética metastável ($L \leftrightarrow \gamma + \beta$) é de $0,9^\circ\text{C}$; entre a reação peritética ($\gamma + L \leftrightarrow \gamma'$) e a reação eutética estável ($L \leftrightarrow \gamma' + \beta$) é de $1,4^\circ\text{C}$ (adaptada de Durrand-Charre, 1997).

A crescente capacidade de processamento de informação dos computadores tem permitido o desenvolvimento de novos diagramas de equilíbrio. Através da otimização de dados termodinâmicos referentes à formação de fases com dois, três ou mais elementos, os chamados “diagramas computadorizados” podem ser obtidos (Figura 2.36). Quanto mais variáveis (fases, parâmetros de rede etc.) mais realísticos eles se tornam (Durrand-Charre, 1997). Deste modo, informações mais detalhadas sobre as transformações de fases, que as obtidas com os diagramas binários da figura 2.35, podem ser analisadas.

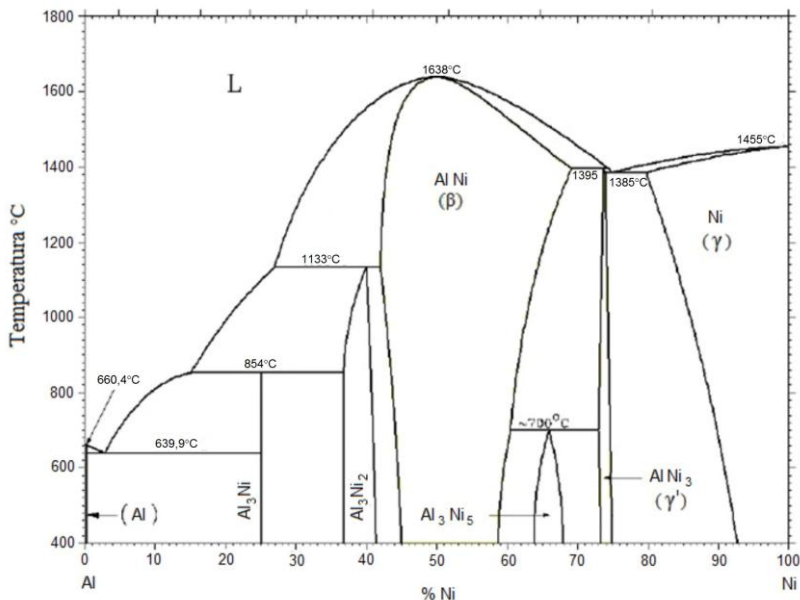


Figura 2.36- Diagrama de equilíbrio Ni-Al computadorizado (adaptada de Durrand-Charre, 1997).

2.3.6- Efeito dos elementos de liga sobre as fases das superligas

Algumas superligas à base de níquel apresentam um número de elementos de liga muitas vezes superior a dez e, conseqüentemente, estão entre os mais complexos materiais fabricados (Reed, 2006 e Macedo, 2005). Contudo, algumas orientações devem ser adotadas para a adição destes elementos. Elementos como ferro, cromo, molibdênio, tungstênio e alumínio podem endurecer a liga por solução sólida. Em temperaturas elevadas ($0,6 T_m$ – temperatura de fusão) o endurecimento é dependente da difusão e elementos como molibdênio e tungstênio, que apresentam menor difusividade e são endurecedores mais efetivos (Mankins e Lamb, 1990 e Almeida, 2003).

Conforme indicado por Durand-Charre, (1997), são as seguintes as principais funções dos elementos presentes na composição da superliga:

Carbono: dá resistência moderada à matriz, e é responsável pela formação dos carbonetos com os elementos de transição.

Cromo: aumenta a resistência a corrosão, desde que a temperatura não exceda 950°C por longos períodos de tempo; aumenta a resistência a sulfetação; concede uma resistência moderada a matriz; aumenta a fração volumétrica de gama linha; em teores elevados pode formar fases topologicamente fechadas (TCP), reduzindo a resistência mecânica.

Titânio: melhora a resistência à corrosão; aumenta moderadamente a resistência da matriz; promove um aumento na fração volumétrica de gama linha.

Alumínio: aumenta a resistência à oxidação; aumenta a resistência a sulfetação e carburetação; aumenta moderadamente a resistência da matriz e promove um aumento na fração volumétrica de gama linha.

Molibdênio: aumenta a resistência da matriz; promove um aumento moderado da fração volumétrica de gama linha. É prejudicial para a resistência à oxidação em altas temperaturas (Azevedo et al, 2001).

Tungstênio: ocasiona um grande aumento da resistência da matriz e aumenta moderadamente a fração volumétrica de gama linha.

Cobalto: ocasiona um pequeno aumento da resistência da matriz; promove um aumento da fração volumétrica de gama linha e aumenta a linha solidus.

Tântalo: aumenta a resistência da matriz; aumenta a fração volumétrica de gama linha.

Nióbio: aumenta a resistência da matriz; aumenta a fração volumétrica de gama linha (Macedo, 2005).

Háfnio: é extremamente ativo na formação de carbonetos HfC e, portanto, inibe a formação excessiva de M_{23}C_6 / M_6C . Em geral está presente na liga GTD-111 em concentrações de 0,02-0,08% promovendo melhorias nas propriedades mecânicas permitindo o aumento de deformação plástica sem ter efeito na alta resistência à fluência (Sims et al, 1987).

Os elementos acima, presentes nas ligas de Ni, podem ser distribuídos em quatro classes (Sims et al, 1987):

a. Elementos dissolvidos na matriz γ . Estes são elementos dos grupos V, VI, e VII da Tabela Periódica. Geralmente, os elementos de liga que apresentam diâmetros atômicos com diferença entre 3 e 13% em relação ao diâmetro atômico do níquel auxiliam na estabilização da matriz γ .

b. Elementos formadores de γ' . Estes são dos Grupos III, IV, e V. São elementos que favorecem a precipitação de fases coerentes com a

matriz. Alumínio, titânio e nióbio são os principais elementos de liga formadores de γ' e γ'' . Eles são adicionados de modo a garantir a alta porcentagem destas fases em relação à matriz γ . Os diâmetros atômicos destes elementos, geralmente, diferem de 16 a 18%, em comparação ao do níquel.

c. Elementos formadores de carbonetos. O carbono, que está presente em teores de 0,05 a 0,2%, forma carbonetos com elementos resistentes ao calor como o titânio, o tântalo ou o háfnio. Além deles, Cr, Mo, Nb e W também são formadores de carbonetos. Já o Cr também forma óxidos, que protegem a liga do meio ambiente (Sims et al, 1987) (Kountras, 2004).

d. Elementos que segregam nos contornos de grão. O boro, o carbono e o zircônio são os elementos que segregam no contorno de grão. Os diâmetros atômicos dos elementos com estas características diferem entre 21% e 27% em relação ao do níquel.

O uso controlado de diferentes elementos de liga é que permitiu o desenvolvimento e evolução das ligas monocristalinas. As superligas podem ser divididas em três gerações de acordo com os elementos adicionados, conforme mostrado a seguir:

- 1ª Geração: Cromo, cobalto, molibdênio, tungstênio, alumínio e tântalo, assim como nióbio e vanádio foram os primeiros elementos de liga que possibilitaram, juntamente com a evolução dos processos de fabricação, a formação de monocristais, ou seja, a produção de microestrutura sem contorno de grão. O cromo, o cobalto e o molibdênio agem como elementos endurecedores da matriz. O cromo também tem um papel importante na resistência à corrosão em altas temperaturas, pois forma uma camada protetora de óxido de cromo. Já os elementos titânio, tântalo, nióbio e vanádio provocam o endurecimento por precipitação pela formação de γ' . Adicionalmente o alumínio forma uma camada estável de óxido de alumínio, que protege a liga contra a oxidação.

- 2ª Geração: Com a adição de rênio e outros elementos com alto ponto de fusão, como o tungstênio e o tântalo, foi possível alcançar um aumento significativo de resistência à fluência das superligas (Diologent e Caron, 2004). A adição deste elemento resultou em um aumento de aproximadamente 30% na resistência mecânica em altas temperaturas com relação as primeiras superligas monocristalinas. Este incremento caracterizou estas ligas como de segunda geração.

- 3ª Geração: A terceira geração das superligas caracteriza-se pelo aumento dos teores de terras raras, com relação às gerações anteriores, o que melhora a sua estabilidade térmica. Estes elementos foram

empregados para garantir uma melhor resistência à fluência, sem aumento simultâneo da densidade. Nestas ligas a tendência para a formação de segunda fase mais fina é mais marcante que nas de segunda geração. Além disso, a porcentagem de cromo foi reduzida de 2 a 4,2% em relação às ligas de segunda geração, para reduzir a formação de precipitados que fragilizam a estrutura (El-Bagoury e Nofal, 2010).

2.4- MECANISMOS DE ENDURECIMENTO DE SUPERLIGAS

Dois mecanismos são comuns para o endurecimento de superligas, o endurecimento por solução sólida e o endurecimento por precipitação.

2.4.1- Endurecimento por solução sólida

A configuração eletrônica de superligas, onde a estrutura CFC possui grande afinidade para se ligar a outros elementos, favorece o endurecimento por solução sólida. Este mecanismo é, em parte, resultado da distorção da rede e é tão elevado quanto maior for a diferença de diâmetros, até um máximo de 10%. Elementos químicos de elevado ponto de fusão favorecem a coesão da rede e reduzem a difusão, particularmente a altas temperaturas. Neste grupo de elementos estão o molibdênio e o tungstênio, por exemplo.

Resumindo, neste mecanismo, a mobilidade em um sólido é restringida pela adição de átomos de soluto. Sendo assim, o endurecimento está relacionado com o aumento da tensão necessária para deslocar uma discordância no seu plano de escorregamento na presença de barreiras (Pickering e Gladman, 1963).

Muitos efeitos mecânicos importantes estão associados ao fenômeno da solução sólida. A interação entre soluto e discordância conduz a uma migração de átomos intersticiais para uma discordância, onde se forma uma atmosfera em torno delas. Esta atmosfera de soluto tem o efeito de bloqueio de discordâncias, o que torna necessário aplicar mais força para a discordância ultrapassar a atmosfera, resultando na queda de ductilidade.

2.4.2- Endurecimento por precipitação

Conforme já mencionado anteriormente, as superligas à base de níquel possuem precipitados ordenados do tipo Ni_3Al (fase- γ') distribuídos em uma matriz- γ com estrutura CFC. Sendo assim, para

aumentar a resistência de ligas de Ni busca-se endurecer a matriz através da adição de elementos formadores de γ' . O aumento do volume percentual da fase- γ' aumenta a resistência à fluência de superligas, conforme pode ser visto na figura 2.37 (Durrand-Charre, 1997).

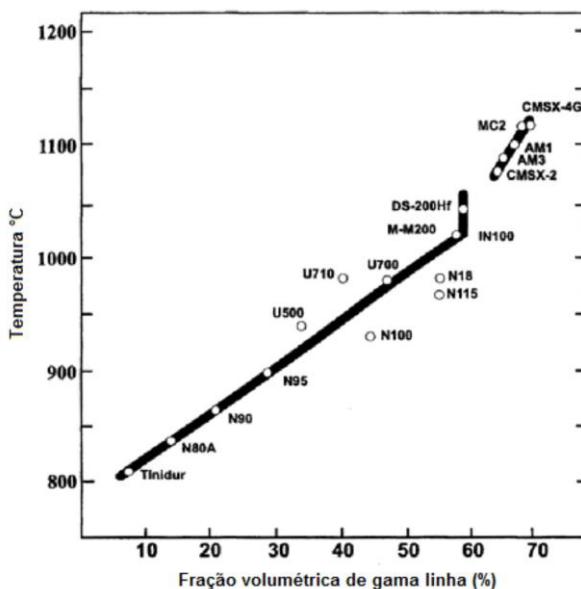


Figura 2.37- Evolução da resistência à fluência (100h a 125MPa) de várias superligas em função da fração volumétrica de γ' (adaptada de Durrand-Charre, 1997).

O endurecimento por precipitação, ou endurecimento por envelhecimento, é um método muito útil de aumentar a resistência das superligas. A figura 2.38 mostra o precipitado γ' (Ni_3Al) e os carbonetos precipitados em uma superliga à base de níquel. O tratamento de envelhecimento envolve a precipitação de uma série de precipitados metaestáveis e estáveis a partir de uma solução sólida homogênea supersaturada (Meyers e Chawla, 2009).

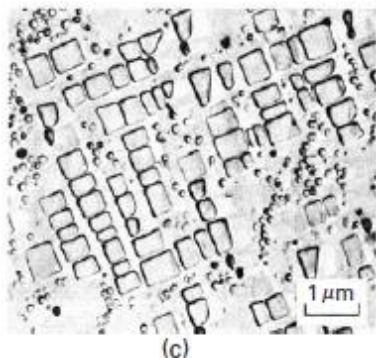


Figura 2.38- Precipitados γ' e carbonetos em uma superliga (Meyers e Chawla, 2009).

O endurecimento por dispersão também é utilizado no aumento de resistência mecânica de superligas. A dispersão difere da precipitação pelo fato das partículas não se dissolverem na matriz.

No endurecimento por dispersão, o aumento da dureza ocorre através de uma segunda fase insolúvel em uma matriz metálica macia. A fração volumétrica de fase dispersa é geralmente baixo, entre 3 e 4%. Os sistemas endurecidos por dispersão mantêm elevada resistência a altas temperaturas, onde os precipitados tendem a se dissolver na matriz. A figura 2.39 ilustra as diferenças entre o endurecimento por precipitação e por dispersão. Superligas à base de níquel IN-792 e MAR M-200 são endurecidas por precipitação de γ'' ou γ' com composições Ni_3Nb e Ni_3Al , respectivamente. O níquel TD, por outro lado, contém uma dispersão fina de ThO_2 , um óxido de alto ponto de fusão que é insolúvel na matriz. A temperaturas mais baixas (até 1000°C), o endurecimento por precipitação é mais eficaz; no entanto, em cerca de 1100°C , os precipitados dissolvem na matriz e a resistência é reduzida drasticamente. Os elementos dispersos continuam a ser endurecedores eficazes a temperaturas ainda mais elevadas (Meyers e Chawla, 2009).

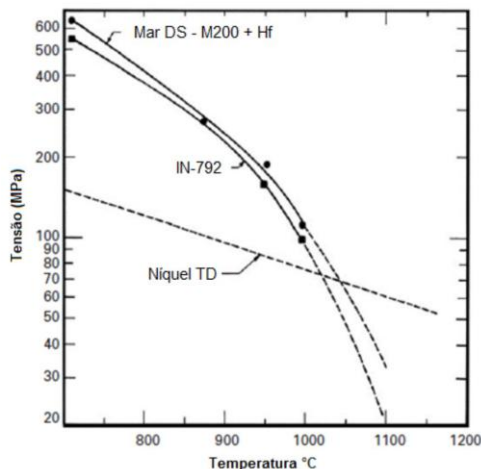


Figura 2.39- Comparação da tensão de escoamento do níquel TD endurecido por dispersão de tório com duas superligas à base de níquel endurecidas por precipitação (IN-792 e MAR-M-200 DS) (Meyers e Chawla, 2009).

Resumindo, as superligas apresentam vários mecanismos de endurecimento para retardar a fluência. A figura 2.40 é um exemplo dos mecanismos de endurecimento de superligas. Conforme discutido, o objetivo é retardar o movimento de discordâncias. Isto é conseguido pela adição de átomos formadores de solução sólida substitucional e por uma grande porcentagem de fase γ' $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$. A fase γ' secundária, muito fina, é precipitada no espaço entre a fase γ' primária (que possui maior tamanho). Deve-se ter cuidado com a formação de fases TCP, que ocorrem após longa exposição a altas temperaturas, fragilizando a liga (Meyers e Chawla, 2009).

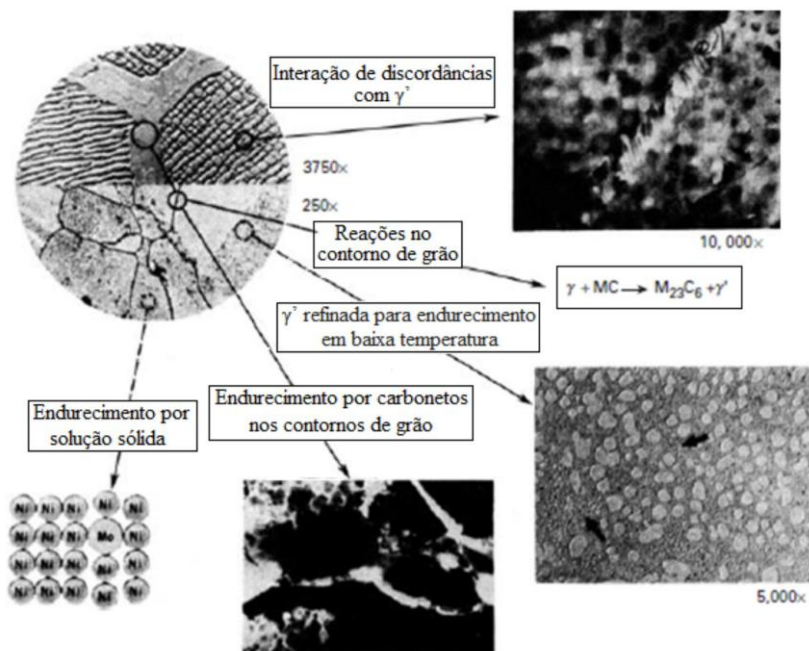


Figura 2.40- Principais mecanismos de endurecimento em superligas à base de níquel (Sims e Hagel, 1972).

Um aspecto interessante com relação ao envelhecimento das superligas em serviço consiste no crescimento preferencial dos precipitados γ' numa determinada orientação. A figura 2.41a mostra a configuração inicial (partículas com formato cubóide) da liga MAR M-200, alinhada com os eixos da matriz cúbica. Nas superligas endurecidas, os precipitados são, na verdade, a maior fase com a matriz em menor quantidade. Submetendo a liga a fluência em 980°C durante 28 horas ao longo da direção [010] (tensão = 350 MPa), os precipitados coalescem ao longo dessa direção de carregamento. Isto é mostrado na figura 2.41(b). Eles tendem a se conectar e formar lâminas contínuas (Meyers e Chawla, 2009).

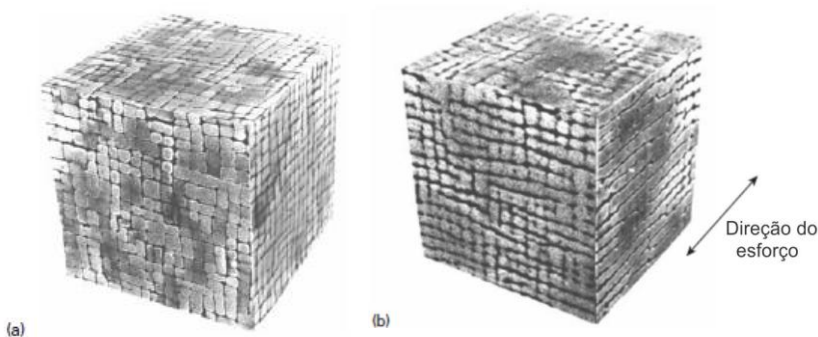


Figura 2.41- Envelhecimento da superliga monocristalina MAR M-200; (a) configuração original de precipitados gama linha nos três eixos ortogonais do cubo; (b) deformação por fluência em 980°C por 28 horas ao longo da direção [010], levando ao coalescimento de precipitados ao longo da direção de carregamento (Glatzel, 1994).

2.5- TRANSFORMAÇÕES MICROESTRUTURAIS EM ALTAS TEMPERATURAS

A exposição das superligas por longos períodos em altas temperaturas gera difusão dos elementos de liga e mudanças microestruturais no material. Dentre as principais mudanças estão o coalescimento dos precipitados γ' , que se tornam grosseiros e sem coerência, a precipitação de filmes contínuos de carbonetos secundários $M_{23}C_6$ nos contornos de grão, a dissolução dos carbonetos primários MC, e a formação de fase σ , que reduz a sua resistência a fluência, facilitando assim a formação de vazios no contorno de grão e podendo levar à falha do componente (El-Bagoury e Nofal, 2010; Lvova e Norsworthy, 2000; El-Bagoury, 2011; Stevens e Flewitt, 1979 e Wangyao et al, 2006).

Resumindo, a microestrutura da superliga de níquel sofre as seguintes transformações em serviço, relacionadas ao ambiente e regime de trabalho:

- a) crescimento e coalescimento de partículas gama linha;
- b) formação de filme de gama linha e carbonetos ao longo dos contornos de grão;
- c) precipitação de fases frágeis tais como σ e μ durante longo período em serviço;
- d) oxidação em atmosferas oxidantes;

- e) sulfetação em atmosferas redutoras formadas por misturas de gases;
- f) corrosão a quente em atmosferas com depósitos de sais.

2.5.1 Degradação microestrutural

As alterações na morfologia das fases presentes nas superligas de níquel, quando exposta em ambientes de alta temperatura/ alta tensão (como no caso de turbinas), promovem a degradação na microestrutura e das propriedades mecânicas do material (Kountras, 2004).

A oxidação a altas temperaturas das superligas ocorre em meios oxidantes como os ambientes de combustão, que operam com excesso de ar para melhorar a eficiência da combustão. Nos ambientes industriais onde se tem alta atividade de oxigênio, as reações de oxidação são consideradas a principal forma de corrosão (Macedo, 2005).

A corrosão a quente em superligas de níquel utilizadas em palhetas de turbinas a gás está relacionada principalmente com a formação de depósitos de sais, principalmente o sulfato de sódio (Na_2SO_4), formado pela reação do óxido de sódio (Na_2O), proveniente da reação do sódio presente no ar, principalmente em atmosferas marinhas, e do oxigênio do ar de combustão, com o trióxido de enxofre (SO_3), formado pela reação do enxofre presente no combustível e do oxigênio presente no ar de combustão. Este tipo de corrosão tem sido observado desde a década de 60. O depósito do sulfato de sódio (Na_2SO_4) na superfície das superligas de níquel separa a superliga dos gases ambientais (O_2 e SO_3), resultando em uma menor atividade do O_2 proveniente do ar de combustão, dificultando assim a oxidação seletiva; com isso, a difusão do SO_3 passa a ser mais rápida que a difusão do O_2 sobre a superfície da superliga de níquel, danificando a camada de óxido protetor (Lai, 1997).

A corrosão a quente na superliga de níquel é caracterizada pela formação de uma fina camada de óxido poroso sobre a superfície da superliga de níquel, com a matriz da superliga apresentando uma diminuição no teor de cromo e uma camada interna rica em sulfetos (Lai, 1997).

A figura 2.42 mostra a variação de massa de duas superligas de níquel com composições diferentes, durante testes de corrosão a quente em presença de Na_2SO_4 e ar parado a uma temperatura de 1000°C . Foi observado que a superliga de níquel IN-738 apresenta, nas

condições de ensaio, o primeiro estágio mais prolongado, resultando em uma variação de massa bem menor ao se comparar as duas superligas expostas com o mesmo tempo (Macedo, 2005).

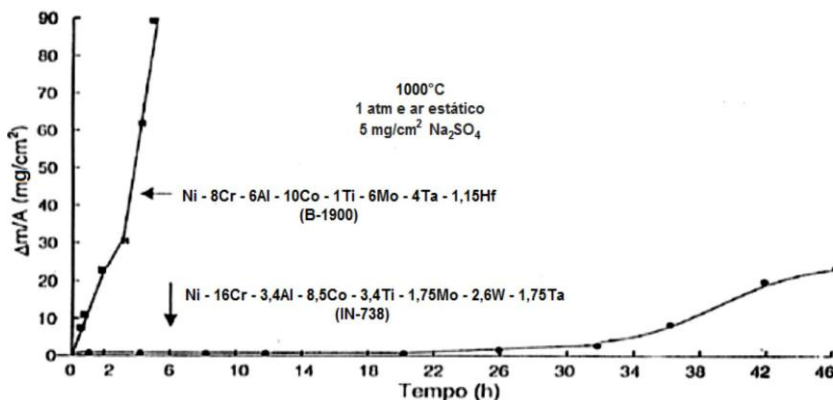


Figura 2.42- Curvas de variação de massa em função do tempo de envelhecimento das superligas de níquel IN738 e B-1900, em presença de Na_2SO_4 e ar a 1000°C (Pettit e Meier, 1984).

Com relação ao coalescimento de γ' e a precipitação de carbonetos nos contorno de grão, vários estudos (Hale, 1994; Cheruvu e Swaminathan, 1998 e 1999) foram feitos sobre a degradação e o rejuvenescimento da liga GTD-111.

Ricks et al. (1983) estudaram a evolução dos precipitados γ' , em diferentes superligas a base de níquel, durante envelhecimento simulado em altas temperaturas. Foram identificadas as correlações entre a morfologia, o tamanho e a coerência entre as fases γ/γ' . Na figura 2.43 são mostradas diferentes morfologias de precipitados para a liga Nimonic 115. Observou-se que a variação da morfologia dos precipitados, ao longo do envelhecimento, obedece à seguinte seqüência: esferas, cubos, conjunto de cubos e, eventualmente, formas dendríticas (início do coalescimento de partículas) (figura 2.44).

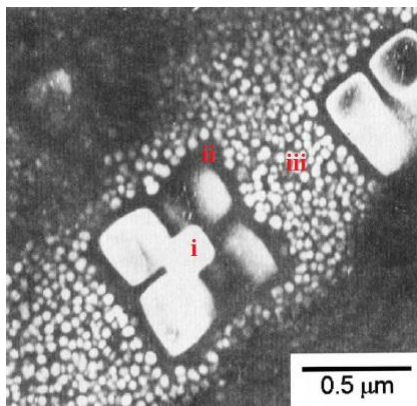


Figura 2.43- Microscopia eletrônica de transmissão mostrando a precipitação de γ' na liga Nimonic 115 submetida a 1145°C por 24 horas. (i) partícula γ' com forma cúbica, (ii) zona livre de precipitados e (iii) fina dispersão esférica de γ' (Reeds, 2006).

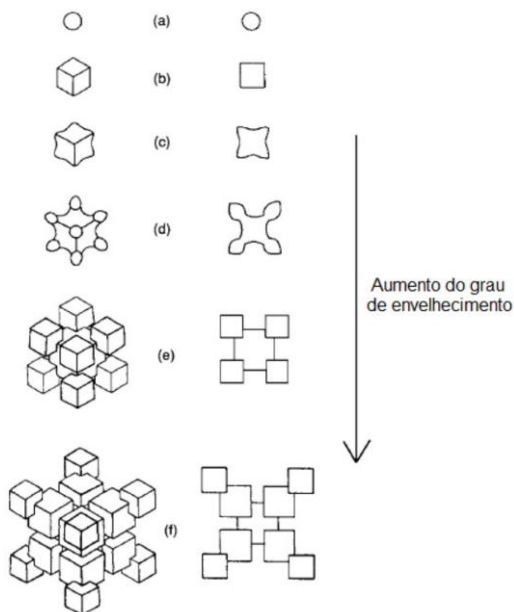


Figura 2.44- Esquema ilustrando o desenvolvimento da morfologia da fase gama linha durante envelhecimento: esquerda, projeção ao longo de $\{111\}$; direita, $\{001\}$ (Reeds, 2006).

A figura 2.45, mostra a microestrutura de uma palheta de turbina a gás feita de superliga de níquel, após 25800 horas em serviço. A alteração da microestrutura em sua parte superior apresenta crescimento e coalescimento de gama linha, enquanto que a parte inferior, menos sujeita a esforços mecânicos, não apresenta alteração microestrutural significativa (Macedo, 2005).

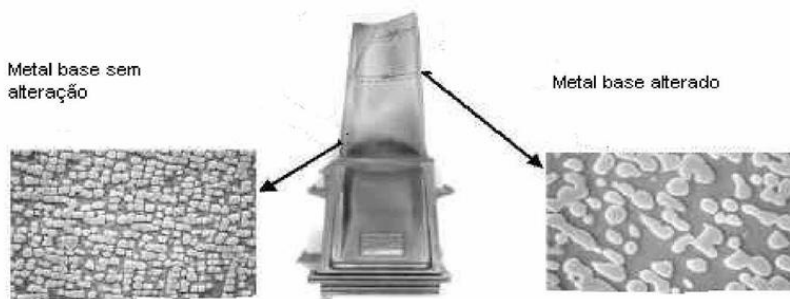


Figura 2.45- Palheta de uma turbina a gás, mostrando a micrografia da parte alterada e não alterada da microestrutura da superliga de níquel (Macedo, 2005).

Como visto anteriormente, a boa resistência em fluência das superligas de níquel é devida aos precipitados coerentes com a matriz. Quanto maior a coerência entre as fases γ/γ' , mais difícil é a movimentação dos contornos de grão e maior a tendência para morfologia cubóide. À medida que a coerência diminui, os contornos passam a adquirir mobilidade para crescerem (Reed, 2006).

Durante a degradação, os precipitados γ' primários tendem a coalescer e mudar a forma de cubóide para esférico. Além disso, uma fração significativa das partículas secundárias γ' se dissolvem. Uma rede contínua da fase γ' é formada ao longo dos contornos de grãos, além de alguns carbonetos precipitados (Cheruvu e Swaminathan, 1998).

Os precipitados cubóides tendem a agrupar-se em pequenas cadeias ou blocos com cerca de dez partículas para minimizar as tensões de distorção (Figura 2.46). Posteriormente eles coalescem ordenadamente para reduzir a área de interface. As discordâncias, geralmente presentes nas interfaces partícula/matriz, também tendem a orientar o coalescimento através de dois efeitos principais: relaxamento de tensões anisotrópicas e estabelecimento de curtos caminhos de difusão (Durrand-Charre, 1997).

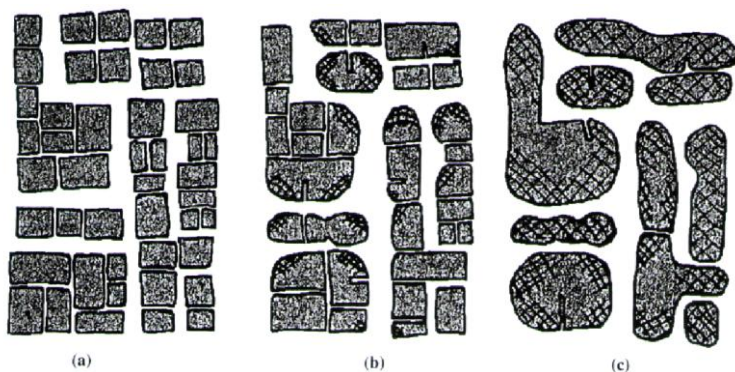


Figura 2.46- Ilustração esquemática do coalescimento das partículas da fase- γ' : (a) as partículas alinham-se e iniciam o coalescimento; (b) o coalescimento continua e formam-se redes de discordâncias interfaciais; (c) conclui-se o coalescimento e atinge-se a perda total de coerência das partículas (Durrand-Charre, 1997).

As causas e o mecanismo de coalescimento (perda de coerência e crescimento) das partículas relacionam-se, sobretudo, com a minimização das energias interfaciais. Quando a fração volumétrica atinge o seu valor máximo, verifica-se que o tamanho médio das partículas ainda continua a aumentar. Tal crescimento permanece até que a força motriz associada ao processo minimize a energia interfacial. O gradiente do potencial químico associado a uma interface curva é tal que grandes precipitados tendem a crescer e a dissolver precipitados pequenos, diminuindo o número de partículas (Durrand-Charre, 1997).

As propriedades mecânicas da liga e, particularmente, as características de ruptura em fluência, que são uma das propriedades mais importantes para superligas de turbinas, são fortemente influenciadas pelas características microestruturais. As alterações microestruturais induzidas em serviço possuem efeito de reduzir a resistência à ruptura sob fluência. Após a operação, a liga GTD-111 exibe três vezes menos resistência à ruptura do que o material original (Cheruvu e Swaminathan, 1999). Adicionalmente, dureza e resistência a tração também diminuem devido à degradação microestrutural durante serviço (Cheruvu e Swaminathan, 1998; Swaminathan e Lowden, 1989).

2.5.2- Teoria do coalescimento de gama linha

Conforme visto, o coalescimento dos precipitados γ' presentes na microestrutura de superligas à base de Ni é devido à minimização da energia interfacial de γ - γ' . Como resultado, e devido ao gradiente de potencial químico associado com interfaces curvas, grandes precipitados tendem a crescer e pequenos tendem a se dissolver (Durrand-Charre, 1997). No entanto, devido à forma cúbica, onde o raio de curvatura não pode ser claramente definido, o coalescimento de partículas γ' é mais difícil de se analisar.

Além da dificuldade apresentada na análise do coalescimento de γ' , devido à sua forma, componentes em serviço, particularmente pás de turbinas, não são carregadas uniformemente e desenvolvem gradientes de temperatura e tensão ao longo do tempo. Por essa razão, algumas regiões das pás apresentam mais partículas coalescidas que outras. Verificou-se (Durand-Charre, 1997) que o coalescimento é significativamente maior nas partes superiores das pás.

O coalescimento de partículas de γ' em superligas acontece em duas fases distintas: a primeira fase onde o crescimento de partículas obedece "lei da raiz cúbica do tempo", e é analisado em mais detalhes nos parágrafos seguintes, e a segunda fase onde a taxa de coalescimento é muito mais lenta, e resulta em partículas em forma de plaquetas (Kountras, 2004).

A taxa de coalescimento de partículas γ' em superligas tem sido documentada (Daleo e Wilson, 1998) seguindo a cinética de coalescimento controlada por difusão. Conforme descrito por Chellman e Ardell (1974), a teoria de Lifshitz, Slyozov e Wagner (o modelo "LSW") pode ser expressa como uma função da raiz cúbica do tempo, como mostrado na equação 2.6.

$$\left(r_f^3 - r_s^3\right)^{1/3} = K.t^{1/3} \quad \text{Equação 2.6}$$

onde: t é o tempo em segundos, r_f é o raio médio das partículas γ' em nanômetros no tempo t , r_s é o raio médio de γ' em $t = 0$. K é uma constante, cuja equação é mostrada à seguir:

$$K = \left(\frac{8}{9} \cdot \frac{D \cdot \gamma \cdot V_m \cdot C_e}{R \cdot T}\right)^{1/3} \quad \text{Equação 2.7}$$

em que D é o coeficiente de difusão para os diferentes elementos, γ a energia livre da interface γ' - γ , V_m o volume molar do precipitado, C_e a

concentração de elementos formadores de γ' em equilíbrio com um precipitado de raio infinito, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Os termos dependentes da temperatura na equação 2.7 são D e C_e . O coeficiente de difusão D tem uma dependência da forma; $D = D_0 e^{-Q/RT}$, onde Q é a energia de ativação para a difusão dos elementos formadores de γ' (principalmente Al e Ti) na matriz γ . Assumindo a fração volumétrica de equilíbrio da fase γ' e a concentração C_e constantes, Stevens e Flewitt (1979) concluíram que a relação que define K pode ser escrita como:

$$\ln(K^3.T) = B - \frac{Q}{R.T} \quad \text{Equação 2.8}$$

onde B é uma constante. Um gráfico de $\ln(K^3.T)$ em função de $1/T$ é uma reta com Q/R sendo a inclinação. Assim, conhecendo-se os tamanhos das partículas γ' (r_s e r_f) e usando as equações 2.6 e 2.8, uma vez que Q é conhecido, a temperatura de operação do metal (T) pode ser estimada.

A energia de ativação para a difusão tem sido relatada na literatura para sistemas simples como Al-Ni e Ti-Ni, bem como para superligas complexas, tais como IN-738, U500 etc. O valor reportado de Q , nestes casos, varia de 2,57 até $2,83 \times 10^5$ J/mol. Especificamente a energia de ativação para a difusão da liga GTD -111 foi calculada por Daleo e Wilson (1998) e por Choi et al (2008), apresentando valores de $2,59 \times 10^5$ e $2,56 \times 10^5$ J/mol, respectivamente.

No estudo de Daleo e Wilson (1998), um tratamento térmico controlado foi realizado, onde o material com tamanho inicial de partículas γ' (r_s) de 0,86 μm foi exposto a temperatura de 900°C por 5000 h. O tamanho final das partículas γ' foi medido como sendo $r_f = 1,16 \mu\text{m}$. Com os resultados obtidos, um ponto no gráfico $\ln(K^3.T)$ vs $1/T$ pode ser localizado. Em seguida, assumindo o valor de Q relatado na literatura ($Q \sim 2,6 \times 10^5$ J/mol), a inclinação da reta pode ser calculada e todo o gráfico $\ln(K^3.T)$ vs $1/T$ pode ser determinado para a liga GTD-111 (figura 2.47).

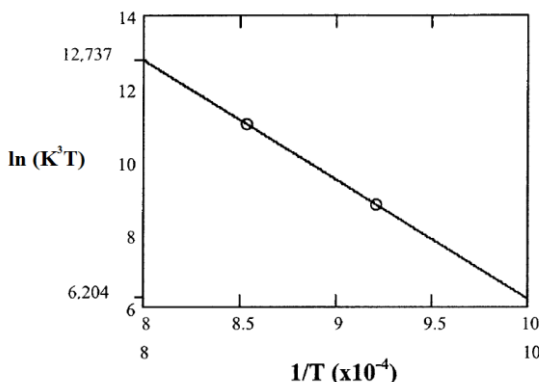


Figura 2.47 – Variação de $\ln(K^3.T)$ em função do inverso do tempo para o coalescimento de γ' na liga GTD-111.

Assim, para a liga GTD-111 a equação 2.8, que expressa a relação do fator K com a temperatura absoluta T, pode ser escrita como:

$$\ln(K^3.T) = 38,87 - 3,267 \times 10^4 \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Equação 2.9}$$

2.6- TRATAMENTOS TÉRMICOS DE SUPERLIGAS

As superligas a base de níquel não sofrem transformações martensíticas, portanto não podem ser endurecidas por tratamentos de têmpera e revenido. Além disso, têm matriz com estrutura CFC e não sofrem transformações alotrópicas até o ponto de fusão. Sendo assim, a forma geralmente utilizada para aumento de resistência mecânica é a realização de tratamentos térmicos ou termomecânicos visando o endurecimento por precipitação (Meyers e Chawla, 1982).

Basicamente, os tratamentos termomecânicos (TTM) para endurecimento podem ser divididos em duas classes: os convencionais e os avançados. O TTM convencional consta das etapas de solubilização dos elementos de liga, deformação plástica com encruamento e envelhecimento final (precipitação). A formação da fase γ'' nas discordâncias das bandas de deslizamento e nas discordâncias situadas entre estas bandas ocorre na etapa de precipitação. A distribuição destes precipitados não é uniforme e, portanto, não retarda o coalescimento de grãos em toda a peça (Xavier, 2009).

Já os tratamentos termomecânicos avançados aplicam um pré-envelhecimento de precipitação (pré-precipitação), que conduz a uma mais intensa ancoragem das discordâncias, reduzindo a cinética de crescimento de grãos e inibindo com maior intensidade a recuperação microestrutural (Xavier, 2009).

A introdução da pré-precipitação tem basicamente duas funções. Primeiro, é estabelecer uma distribuição homogênea de precipitados que não se solubilizam por deformação subsequente. E, segundo, os precipitados pré-existent ancoram as discordâncias de modo a evitar a recuperação durante o envelhecimento final.

Um exemplo de aplicação de processamento termomecânico foi no desenvolvimento da precipitação na liga Inconel 718 para uso em discos de turbinas. As temperaturas de aquecimento somadas à operações adequadas de forjamento apresentaram grande influência nas transformações microestruturais e distribuição de fases nesta liga (ASM, Heat Treater's Guide, 1996).

Como visto anteriormente, a fabricação de pás com as superligas GTD-111 e IN-738 é realizada por processo de fundição, não havendo etapa de encruamento. Sendo assim a forma de aumento de resistência envolve apenas tratamentos térmicos visando o endurecimento da matriz por solução sólida e a precipitação da segunda fase (γ').

As principais etapas dos tratamentos de superligas serão abordadas a seguir.

2.6.1- Tratamentos térmicos

2.6.1.1- Alívio de tensões

Este tratamento frequentemente envolve o máximo alívio de tensão permitido que não afete as propriedades em altas temperaturas e a resistência à corrosão do material. Aliviar tensões residuais em material forjado é comum, sendo restrito às ligas não endurecíveis por precipitação pois, neste caso, um tratamento de solubilização total é realizado antes do endurecimento por precipitação. Além disso, a temperatura de alívio de tensão normalmente é maior que a temperatura de precipitação (ASM, Heat Treater's Guide, 1996).

Ciclos de tempo e temperatura variam consideravelmente, dependendo das características metalúrgicas da liga e do tipo e magnitude das tensões residuais desenvolvidas nos processos de fabricação anteriores. Temperaturas de alívio de tensão são geralmente

inferiores às temperaturas de recozimento ou recristalização (ASM, Heat Treater's Guide, 1996).

2.6.1.2- Recozimento

Quando aplicado a superligas, o recozimento implica em recozimento pleno, isto é, recristalização completa visando alcançar a máxima ductilidade. Na prática o recozimento é aplicado em ligas forjadas não endurecíveis. Para a maioria das ligas endurecíveis por precipitação, os ciclos de recozimento são os mesmos utilizados para o tratamento de solubilização. No entanto, os dois tratamentos têm objetivos diferentes. O recozimento é usado principalmente para reduzir a dureza e aumentar a ductilidade visando facilitar o forjamento ou usinagem, aliviar tensões após a soldagem, produzir microestruturas específicas, ou aliviar tensões em estruturas endurecidas por precipitação. Já o tratamento de solubilização destina-se a dissolver a segunda fase para produzir a máxima resistência à corrosão, ou para promover uma reprecipitação (endurecimento por precipitação).

A maioria das superligas forjadas podem ser conformadas a frio, mas são mais difíceis de conformar que os aços inoxidáveis austeníticos. Operações de conformação a frio severas podem exigir várias operações de recozimento intermediárias. O recozimento pleno deve ser seguido de resfriamento rápido para evitar a precipitação (ASM, Heat Treater's Guide, 1996).

2.6.1.3- Solubilização

Em algumas ligas forjadas, a temperatura da solubilização dependerá das propriedades desejadas. A temperatura mais alta é especificada para melhores propriedades de fluência; uma temperatura mais baixa é usada para propriedades de tração em temperaturas elevadas, melhorando a resistência à fadiga (tamanho de grão mais fino).

Quanto mais elevada for a temperatura de tratamento de solubilização, maior será o crescimento dos grãos e maior será a dissolução de carbonetos. Após precipitação, a microestrutura resultante das ligas forjadas consiste de grãos grosseiros contendo os precipitados γ' , γ'' , η e uma elevada concentração de carbonetos nos contornos de grãos. Temperaturas baixas de solubilização dissolvem as principais fases precipitadas, sem crescimento de grãos e sem significativa solubilização de carbonetos. Para algumas superligas forjadas (como Nimonic 80A e Nimonic 90), uma temperatura de tratamento de

solubilização intermediária é utilizada para produzir melhoria das propriedades. Para outras ligas (como Udimet 500 e Udimet 700), o tratamento de precipitação em temperatura intermediária é utilizado para adequar os contornos de grão para melhores propriedades de fluência (ASM, Heat Treater's Guide, 1996).

2.6.1.4- Têmpera (resfriamento rápido)

O efeito da têmpera após a solubilização é o de manter, em temperatura ambiente, a solução sólida supersaturada obtida durante o tratamento de solubilização. A têmpera permite um tamanho de precipitado mais refinado. Métodos de resfriamento utilizados incluem têmpera em óleo e em água, bem como várias formas de resfriamento ao ar. Tensões internas resultantes da têmpera também podem acelerar a precipitação em ligas endurecíveis por precipitação (ASM, Heat Treater's Guide, 1996).

2.6.1.5- Precipitação (envelhecimento)

Tratamento que ocasiona a precipitação de quantidades adicionais de uma ou mais fases a partir da matriz supersaturada que é produzida no tratamento de solubilização. Fatores que influenciam a seleção do número de etapas e as temperaturas de envelhecimento incluem: i) tipo e número de fases a serem precipitadas; ii) temperatura de serviço; iii) tamanho dos precipitados; e iv) combinação de resistência e de ductilidade desejados (ASM, Heat Treater's Guide, 1996).

2.6.1.6- Controle do tamanho de grão

Um dos importantes objetivos dos tratamentos térmicos e termomecânicos é o controle do tamanho de grão. Uma liga de grãos finos apresenta maior resistência à tração e maior resistência à fadiga. Um exemplo deste tipo de controle ocorre em ligas à base de ferro-níquel que apresentam dois precipitados: o precipitado primário (γ'' Ni_3Nb na liga Inconel 718 e γ' Ni_3Ti na liga Inconel 901) e o precipitado secundário (δ na liga Inconel 718 e η Ni_3Ti na Inconel 901). Tratamentos apropriados são realizados em função dos precipitados desejados (ASM, Heat Treater's Guide, 1996).

A tabela 2.6 apresenta os tratamentos típicos de superligas fundidas endurecíveis por precipitação.

Tabela 2.6.- Tratamentos térmicos típicos para endurecimento por precipitação de superligas fundidas (ASM, Heat Treater’s Guide, 1996).

LIGAS	TRATAMENTOS TÉRMICOS (temperatura / tempo em h / resfriamento ^(a))
Policristalinas (Fundição Convencional)	
B-1900 / B-1900+Hf	1080°C/4/AC + 900°C/10/AC
IN-100	1080°C/4/AC + 870°C/12/AC
IN-713	como fundida
IN-718	1095°C/1/AC + 955°C/1/AC + 720°C/8/FC + 620°C/8/AC
IN-718 (processo HIP)	1150°C/4/AC + 1190°C/4/15ksi (HIP) + 870°C/10/AC + 955°C/1/AC + 730°C/8/FC + 665°C/8/AC
IN-738	1120°C/2/AC + 845°C/24/AC
IN-792	1120°C/4/RAC + 1080°C/4/AC + 845°C/24/AC
IN-939	1160°C/4/RAC + 1000°C/6/RAC + 900°C/24/AC + 700°C/16/AC
MAR-M246+Hf	1220°C/2/AC + 870°C/24/AC
MAR-M247	1080°C/4/AC + 870°C/20/AC
René 41	1065°C/3/AC + 1120°C/1.5/AC + 900°C/4/AC
René 77	1163°C/4/AC + 1080°C/4/AC + 925°C/24/AC + 760°C/16/AC
René 80	1220°C/2/GFQ + 1095°C/4/GFQ + 1050°C/4/AC + 845°C/16/AC
Udimet 500	1150°C/4/AC + 1080°C/4/AC + 760°C/16/AC
Udimet 700	1175°C/4/AC + 1080°C/4/AC + 845°C/24/AC + 760°C/16/AC
Waspaloy	1080°C/4/AC + 845°C/4/AC + 760°C/16/AC
Fundidas com Solidificação Direcional (DS)	
DS MAR-M247	1230°C/2/GFQ + 980°C/5/AC + 870°C/20/AC
DS MAR-M200+Hf	1230°C/4/GFQ + 1080°C/4/AC + 870°C/32/AC
DS René 80H	1190°C/2/GFQ + 1080°C/4/AC + 870°C/16/AC
Monocristalinas	
CMSX-2	1315°C/3/GFQ + 980°C/5/AC + 870°C/20/AC
PWA 1480	1290°C/4/GFQ + 1080°C/4/AC + 870°C/32/AC
René N4	1270°C/2/GFQ + 1080°C/4/AC + 900°C/16/AC

(a) AC- resfriamento ao ar; FC- resfriamento no forno; GFQ- têmpera em forno a gás; RAC- resfriamento rápido ao ar

2.6.2- Rejuvenescimento microestrutural

As indústrias fabricantes de turbinas mudaram significativamente na última década. O aumento da confiabilidade dos motores levou ao aumento entre intervalos de inspeção, enquanto que o elevado nível de concorrência diminuiu drasticamente a rentabilidade dos fabricantes. É comum, hoje em dia, que as vendas de motores atuem como uma forma de garantir duradouros contratos de suporte técnico rentáveis do que como fontes de lucro propriamente. Possivelmente, os fabricantes de motores, influenciados pela intensa competição, chegarão a acordos de novas vendas unicamente com base nas receitas esperadas no futuro, durante a fase de operação e suporte ao produto (Kountras, 2004).

Os custos de operação e manutenção em geral constituem uma parte significativa do custo da turbina. Isto é evidenciado no caso de motores de turbina para geração de energia, em que as substituições de peças representam mais do que um terço do custo de manutenção (Eldrid et al, 2001). Como resultado, há uma pressão significativa para a substituição de peças e do ponto de vista dos operadores, um interesse particular para a reparação e rejuvenescimento de peças da turbina, a fim de minimizar os custos de substituição. No caso das turbinas a gás há um grande interesse no desenvolvimento de procedimentos de rejuvenescimento de pás de turbina já que os preços de peças de reposição são da ordem de alguns milhares de dólares (Kountras, 2004).

A interação tensão – temperatura – corrosão representa um complexo mecanismo de degradação dos materiais que a tecnologia atual não consegue prever. O alto desempenho, assim como o longo período de vida em serviço das pás de turbinas a gás, são aspetos que se relacionam diretamente com propriedades de resistência à fluência, à ruptura, à corrosão e à fadiga, assim como com o baixo coeficiente de expansão e elevada condutividade térmica. O mecanismo que conduz à falha de uma pá de turbina a gás é desencadeado pela combinação entre estes fenômenos (fluência, corrosão e fadiga térmica), e satisfazer estes critérios de projeto para minimizar as suas consequências em serviço significa assegurar um elevado desempenho e uma longa vida em serviço das turbinas, com reduzida manutenção (Boyce, 2011).

Baseados nestas condições e sabendo-se que os custos de substituição das pás são muito elevados e a maioria destas mudanças pode ser reversível, numerosos estudos (Wangyao et al, 2006; Lvova, 2006; Sajjadi et al, 2003 e Stevens e Flewitt, 1981) vêm sendo realizados sobre a restauração da microestrutura e das propriedades das pás durante a sua vida em serviço. Normalmente, são empregados

tratamentos térmicos de solubilização e reprecipitação das fases coalescidas. Estes tratamentos mostraram serem capazes de restaurar as microestruturas envelhecidas e suas propriedades para uma condição próxima ao do material inicial (Kountras, 2004 e Wangyao et al, 2009).

Com estes tratamentos térmicos intermediários (chamados assim pois são feitos após um determinado tempo em serviço) é possível regenerar a microestrutura do componente e aumentar a sua vida total. Tais tratamentos permitem reverter as alterações ocorridas, desde que o dano acumulado pela fluência durante o período em serviço não seja muito grande. Estes tratamentos são economicamente viáveis para pequenos componentes com custos muito elevados, tais como as palhetas de turbinas a gás (Stevens e Flewitt, 1981).

Segundo Swaminathan e Cheruvu (1998 e 1999), os parâmetros básicos dos tratamentos térmicos de rejuvenescimento da liga GTD-111 podem ser descritos conforme mostrado a seguir:

a. **"Padrão"**: tratamento térmico que é destinado a otimização do material inicial, e consiste no tratamento de solubilização parcial (1120°C por 2 horas), seguido de tratamento térmico de precipitação (845°C por 24 horas).

b . **"Alta Temperatura"**: tratamento térmico que consiste no tratamento "padrão" com a adição de um tratamento de solubilização em alta temperatura durante 2 horas, que é executada antes do tratamento térmico normal. A temperatura exata varia entre diferentes pesquisadores entre 1175°C (Hale, 1994) e 1190°C (Cheruvu e Swaminathan, 1998).

Além destes, tratamentos avançados também tem sido utilizados nos estudos de rejuvenescimento desta liga (Wangyao et al, 2006). Como visto anteriormente, nos tratamentos avançados uma etapa de pré-precipitação (pré-envelhecimento) é realizada entre a solubilização e a precipitação.

O tratamento térmico padrão não tem sido muito eficaz no restabelecimento das características microestruturais à condição original. As partículas de γ' primárias e secundárias permanecem arredondadas e significativamente mais grosseiras após o tratamento térmico padrão do que no material original. Já os tratamentos térmicos realizados em "alta temperatura" produzem partículas de γ' primárias cúbicas e secundárias finas e esféricas (Kountras, 2004).

Com base na relação entre propriedade e microestrutura, os tratamentos térmicos avançados em alta temperatura restauram as propriedades mecânicas do material (Kountras, 2004). A realização de tratamento de solubilização em 1175°C/ 2h seguido de tratamento

"padrão" (1120°C/ 2h e 845°C/ 24h) fornece ao material melhores propriedades de tensão de ruptura (Hale, 1994). Para uma temperatura de solubilização a 1190°C/2h não só a resistência a tração é melhorada, como também a vida sob fluência do material após serviço aumenta por um fator de quatro, trazendo-o de volta aos níveis dos materiais originais (Cheruvu e Swaminathan, 1999).

Historicamente, os primeiros trabalhos sobre recuperação de vida sob fluência envolveram experiências com o ouro. Os tratamentos térmicos foram realizados em corpos de prova em um estágio em que já havia a formação de vazios e estes eram claramente detectáveis nos contornos de grão. Verificou-se que as propriedades de fluência puderam ser restabelecidas de forma significativa por tratamentos térmicos. Com o crescimento do grão ocorrido durante o tratamento térmico, as cavidades (vazios) ficaram no interior dos grãos, o que inibiu seu crescimento devido à eliminação de caminhos de fácil difusão, tais como os contornos de grão. Além disso, essas cavidades isoladas não contribuem para o processo de ruptura sob fluência (Stevens e Flewitt, 1978).

Um certo grau de sucesso foi obtido, posteriormente, em superligas a base de níquel com tratamentos térmicos a 750°C. A extensão da vida foi atribuída, também, ao isolamento das cavidades pelo crescimento de grãos (Stevens e Flewitt, 1981). Entretanto, para superligas mais complexas a recuperação da vida com baixas temperaturas de tratamento térmico não foi possível devido ao coalescimento dos precipitados γ' . A utilização de temperaturas mais altas (cerca de 1020 °C), com o intuito de promover a dissolução e reprecipitação da fase γ' com distribuição e tamanho similares aos da microestrutura original, seria a próxima etapa nos estudos para aumento na vida de componentes fabricados com estas superligas.

Baseados, então, na re-solubilização da fase γ' , novos tratamentos térmicos foram realizados nas superligas à base de níquel "Nimonic 75", "Nimonic 90", "Nimonic 115" e "IN-100". Dennison e Wilshire (1977) *apud* Stevens e Flewitt (1981), estudaram duas formas de recuperar a vida destes componentes. A primeira referente à eliminação da formação de vazios e a segunda referente à regeneração da distribuição dos precipitados. Como estes processos podem ocorrer simultaneamente, os ciclos de recuperação devem considerar ambos os fatores como limitantes da vida. No entanto, observou-se que algumas ligas não obtiveram aumento significativo de vida pela eliminação de cavidades. Isto porque, em ligas com resistência a oxidação mais baixa, ocorreu a

oxidação, devido à estabilização de gases nas superfícies internas das cavidades (vazios).

Sabendo que a solubilização e reprecipitação de segunda fase é o principal responsável pela recuperação da vida de superligas, Stevens e Flewitt (1981) estudaram a regeneração da microestrutura após tratamento térmico da liga IN-738. Primeiramente, o envelhecimento em serviço foi simulado através de ensaios de fluência. Os parâmetros dos ensaios foram baseados na operação de palhetas de alta pressão de geradores de gás, onde esta liga é utilizada. As curvas que representam os ensaios realizados são mostradas na figura 2.48.

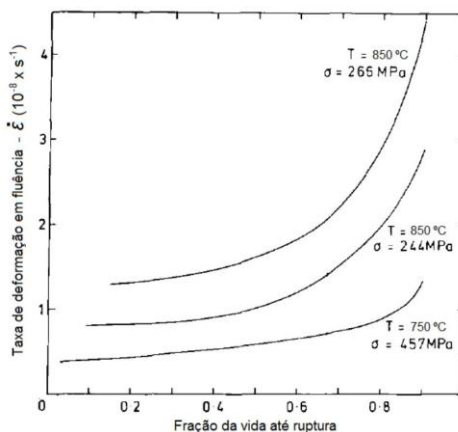


Figura 2.48- Curvas dos ensaios de fluência realizados para envelhecimento da superliga IN-738 (Stevens e Flewitt, 1981).

Na figura observam-se três curvas da variação da taxa de deformação ao longo da vida de amostras da liga IN-738. Estas amostras foram submetidas a uma tensão trativa fixa em uma temperatura constante para cada curva. Os ensaios foram interrompidos e amostras foram retiradas em várias frações da vida em fluência, ou seja, com níveis de envelhecimento diferentes.

A segunda etapa do estudo foi a execução de ciclos de tratamentos térmicos para solubilização e reprecipitação da fase γ' em todas as amostras. O tratamento térmico utilizado envolveu solubilização a 1120°C por 2 horas, seguido de tratamento para precipitação a 845°C por 16 horas. As amostras tratadas foram, então, avaliadas através de ensaios de fluência até ruptura.

Percebeu-se que a degradação microestrutural nas temperaturas das simulações de envelhecimento, principalmente sob a forma de

coalescimento dos precipitados γ' , é um importante fator limitador da vida e o sucesso da recuperação das propriedades de fluência foram explicados em termos de regeneração microestrutural (Stevens e Flewitt, 1981).

Koutras (2004) avaliou a variação dos precipitados γ' , na liga GTD-111, para várias condições de envelhecimento e de rejuvenescimento. O tamanho das partículas γ' foi afetado pela exposição a altas temperaturas de serviço. Depois de 36000 horas ou mais em serviço, o tamanho de precipitados γ' (raio da esfera equivalente) foi aumentado em aproximadamente 10%.

Quanto ao rejuvenescimento, tratamento térmico combinado de solubilização/ reprecipitação (1175°C/ 2h - 1120°C/ 2h - 845°C/ 24h) resultou em solubilização e nova precipitação de partículas γ' com aproximadamente metade do tamanho dos precipitados γ' do material original.

Na liga GTD-111 a fase γ' aparece com duas morfologias diferentes: partículas grosseiras primárias cubóides e precipitados secundários esféricos pequenos. Partículas γ' primárias possuem forma cúbica com graus variados de circularidade nos materiais originais, após serviço e reprecipitado (Koutras, 2004).

Segundo o estudo de Koutras (2004), a morfologia do contorno de grão típica de uma superliga à base de Ni é constituída de partículas γ' grosseiras, arredondadas e irregulares, formando uma "rede" através dos contornos, com a presença de carbonetos em vários casos. Frequentemente, eutéticos γ' estão presentes na região intergranular (Koutras, 2004).

A avaliação microestrutural da liga GTD-111 durante envelhecimento e rejuvenescimento também foi realizada por Cortez (2014). Neste estudo a liga foi envelhecida, em forno mufla, por 2000 horas em temperatura de 850°C. Em seguida, tratamentos de rejuvenescimento foram realizados.

A perda de coerência entre γ e γ' durante envelhecimento, foi comprovada pela variação da morfologia e coalescimento das partículas, passando da forma cubóide para esferoidal grosseira (figura 2.49). Comprovou-se também a relação entre o aumento do tamanho das partículas e a redução da dureza do material (figura 2.50).

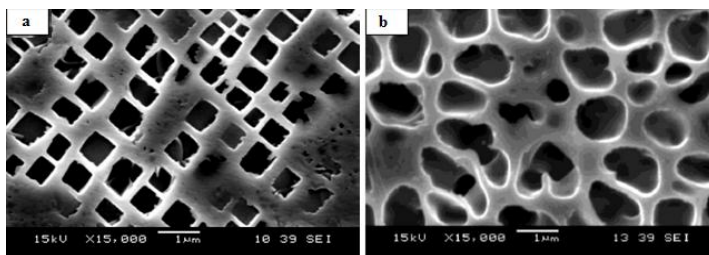


Figura 2.49- Micrografias da liga GTD-111 na condição original (a) e após 2000 horas em 850°C (b) (adaptado de Cortez, 2014).

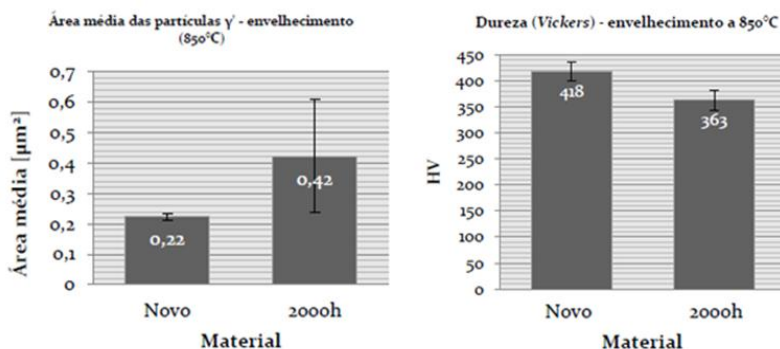


Figura 2.50- Resultados da variação do tamanho de partículas γ' (a) e da dureza (b) da liga GTD-111 (adaptado de Cortez, 2014).

Após o envelhecimento, tratamentos de rejuvenescimento foram realizados no material. Duas etapas de solubilização foram realizadas, além das etapas de pré-precipitação e reprecipitação. Temperaturas distintas, tanto de solubilização (1175 e 1190°C) como de pré-precipitação (1055 e 1120°C) foram avaliadas. A recuperação da coerência pode ser notada no tratamento com solubilização a 1190°C e pré-precipitação a 1120°C, onde a forma cubóide foi obtida após tratamento (figura 2.51). A variação do tamanho de partículas (mais finas que o material novo) e da dureza (superiores ao material novo), mostrados na figura 2.52, mostraram a recuperação das propriedades mecânicas.

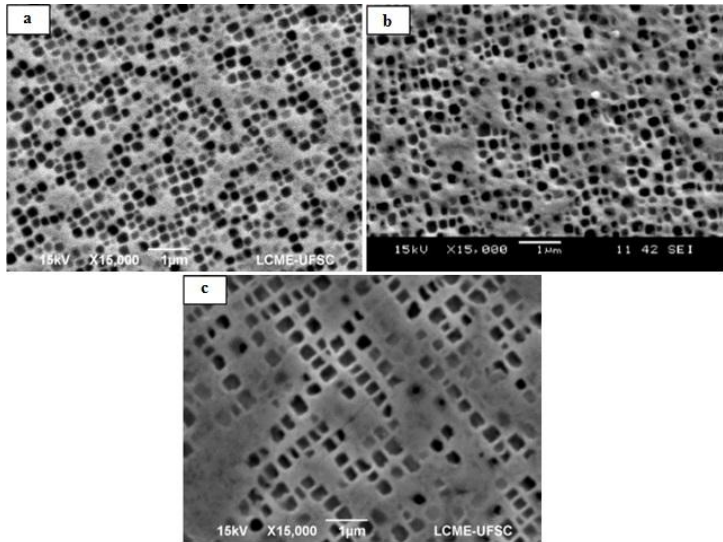


Figura 2.51- Microestruturas obtidas após tratamentos de rejuvenescimento: (a) Tratamento 1 (solubilização 1 e 2 a 1175°C/ 2h; pré-precipitação a 1055°C/ 2h e precipitação a 845°C/ 24h); (b) Tratamento 2 (1175°C; 1120°C e 845°C); (c) Tratamento 3 (1190°C; 1120°C e 845°C) (adaptado de Cortez, 2014).

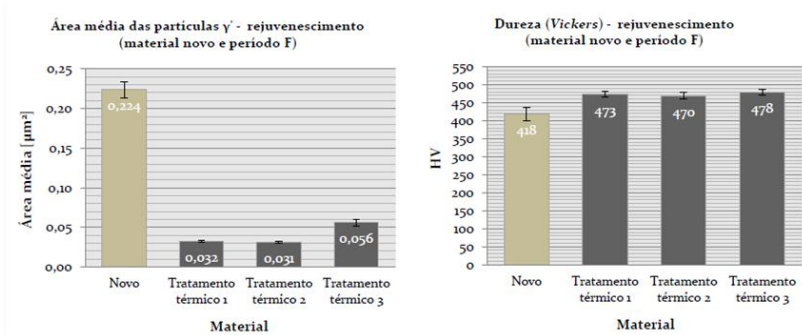


Figura 2.52- Resultados do tamanho de partículas e de dureza após tratamentos de rejuvenescimento da liga GTD-111 (adaptado de Cortez, 2014).

Wangyao et al (2006) e Wangyao et al (2009) também estudaram as microestruturas de superligas após tratamentos de reprecipitação. As ligas estudadas foram a GTD-111 e a IN-738, respectivamente.

A microestrutura da liga GTD-111 foi avaliada após diferentes condições de tratamento térmico em peças já envelhecidas por longos períodos em serviço. Verificou-se que as microestruturas poderiam ser recuperadas, em certo grau, por tratamento de re-solubilização seguido por duas etapas de envelhecimento para precipitação (tratamentos avançados). Neste estudo (Wangyao et al, 2006), vários foram os ciclos estudados, conforme mostrados na tabela 2.7.

Tabela 2.7- Ciclos de tratamentos térmicos para reprecipitação (Wangyao et al, 2006).

Ciclo	Solubilização	Pré-Precipitação	Reprecipitação
1	1125 °C/ 2 h	-	845 °C/ 24 h
2	1125 °C/ 2 h	925 °C/ 1 h	845 °C/ 24 h
3	1125 °C/ 2 h	1055 °C/ 1 h	845 °C/ 24 h
4	1150 °C/ 2 h	-	845 °C/ 24 h
5	1150 °C/ 2 h	925 °C/ 1 h	845 °C/ 24 h
6	1150 °C/ 2 h	1055 °C/ 1 h	845 °C/ 24 h
7	1175 °C/ 2 h	-	845 °C/ 24 h
8	1175 °C/ 2 h	925 °C/ 1 h	845 °C/ 24 h
9	1175 °C/ 2 h	1055 °C/ 1 h	845 °C/ 24 h

Na figura 2.53 estão apresentadas a microestrutura inicial para a liga GTD-111 (envelhecida em serviço) e as microestruturas após realização dos 9 ciclos de tratamentos. Para cada uma das 10 condições duas imagens, com ampliações distintas, estão mostradas.

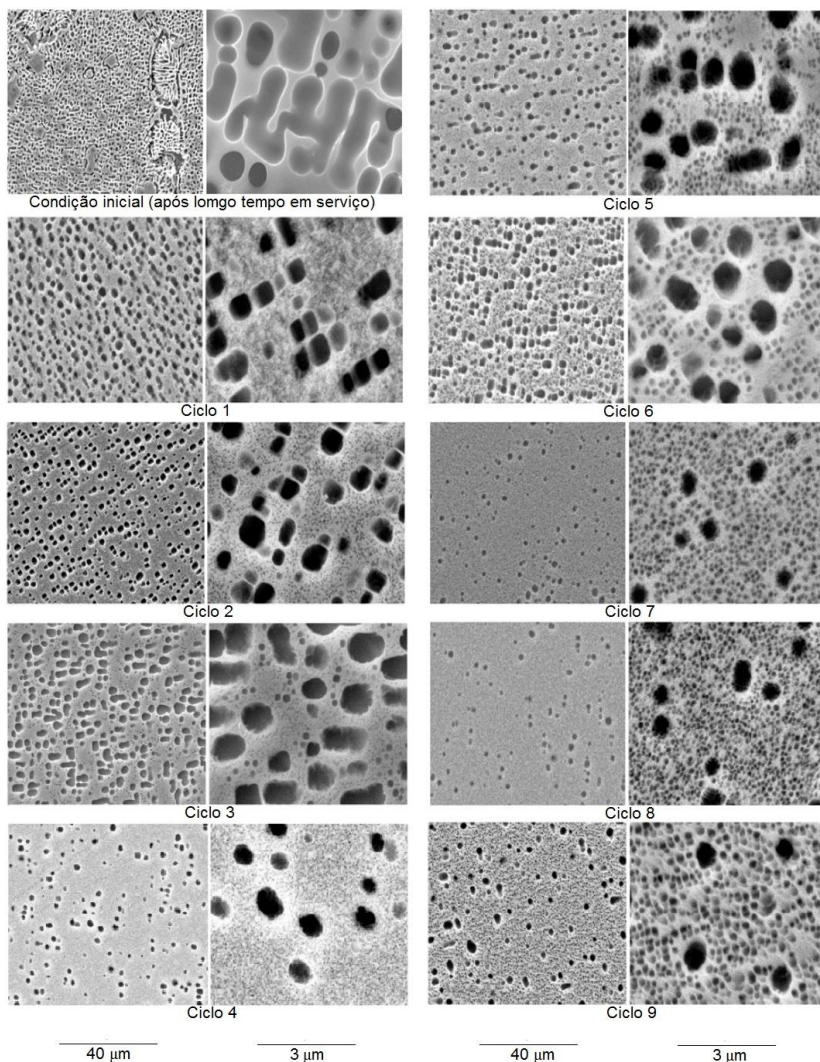


Figura 2.53- Imagens, obtidas por MEV, das microestruturas após ciclos de tratamentos de reprecipitação (Wangyao et al, 2006).

Além da avaliação microestrutural, foram medidos o tamanho médio das partículas e a fração volumétrica da fase γ' , e ainda as durezas das amostras para caracterização da recuperação de suas propriedades mecânicas. Os resultados destas análises, para cada ciclo, estão mostrados nas figuras 2.54 e 2.55.

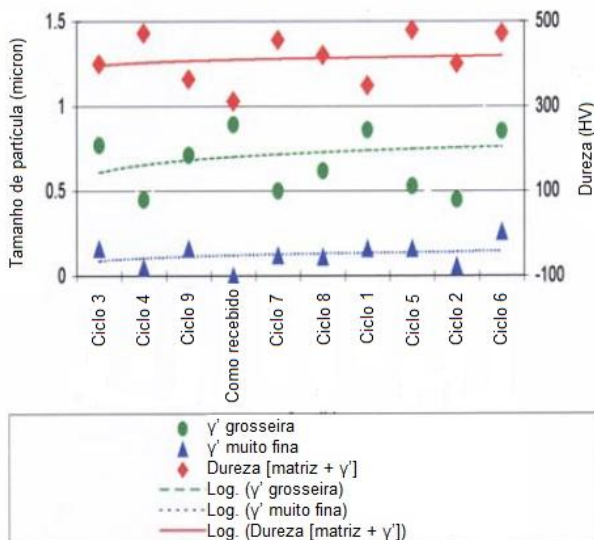


Figura 2.54- Relação entre tamanho de partículas γ' e dureza nas condições de tratamento térmico de reprecipitação (Wangyao et al, 2006).

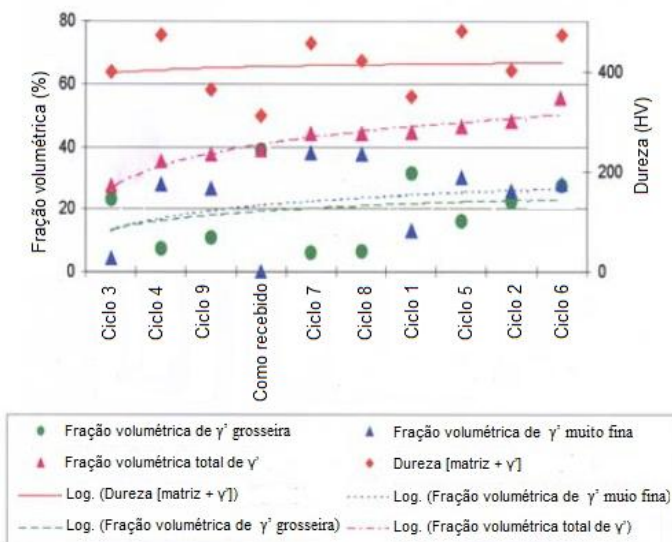


Figura 2.55- Relação entre fração volumétrica de γ' e dureza nas condições de tratamento térmico de reprecipitação (Wangyao et al, 2006).

Nas duas figuras têm-se, no eixo x, as 10 condições avaliadas em ordem crescente dos valores medidos. Para cada condição estão relacionados os valores de tamanho de partícula (figura 2.54) e de fração volumétrica da fase γ' (figura 2.55). Estes valores foram agrupados para a geração de duas curvas, uma para partículas finas e outra para partículas grosseiras. Nas duas figuras, além destas duas curvas, uma outra curva, com os valores de dureza medidos, também está adicionada.

Os resultados mostraram que alguns ciclos apresentaram dispersão homogênea e fração volumétrica da fase γ' semelhante ao material inicial. Esta combinação de tratamentos, avaliadas pelos valores de dureza, sugere recuperação na vida do componente.

No estudo de Wangyao et al (2009), o efeito da temperatura na estabilidade da fase γ' durante envelhecimento da liga IN-738 foi analisado. Amostras expostas a longo período em serviço foram submetidas a tratamento de rejuvenescimento e posteriormente sofreram simulações de envelhecimento (até 2500 horas) em duas temperaturas (900 e 1000°C) para avaliar o comportamento no coalescimento das partículas γ' .

Na figura 2.56 são mostradas as microestruturas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, da evolução sofrida pelo material, iniciando com a amostra envelhecida em serviço real, seguida de tratamento de rejuvenescimento e, então, submetida a duas simulações de envelhecimento (a 900 e a 1000°C).

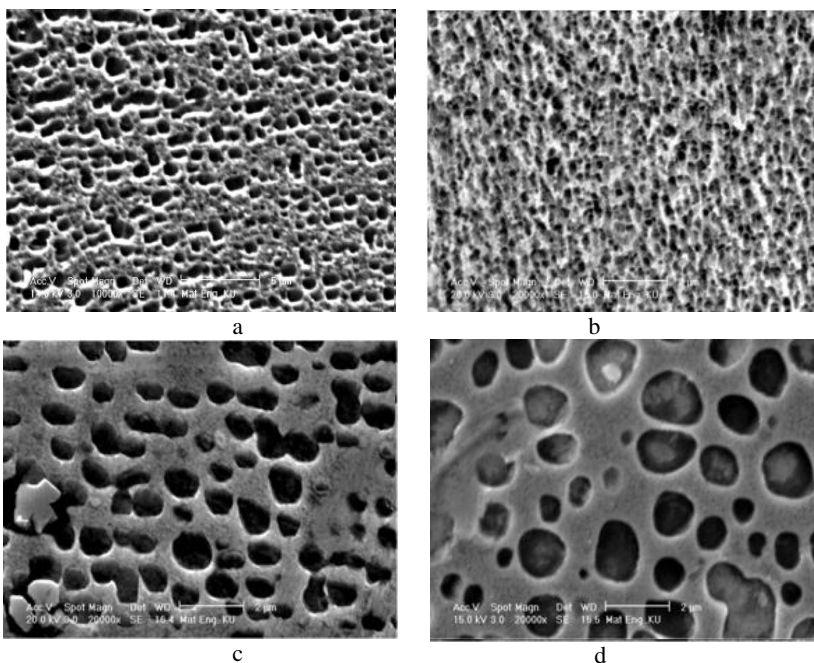


Figura 2.56- Micrografias obtidas por MEV: a) amostra exposta a longo período em serviço; b) amostra que recebeu tratamento de rejuvenescimento; c) amostra tratada e envelhecida por 2500 horas a 900°C; d) amostra tratada e envelhecida por 2500 horas a 1000°C (Wangyao et al, 2009).

Segundo o estudo, quanto maior a temperatura de envelhecimento maior o tamanho das partículas γ' reprecipitadas, mais arredondada é a sua morfologia e menor é a fração de partículas γ' por área. Além da temperatura, quanto maior o tempo em serviço, ou seja, quanto maior o envelhecimento ocorrido, também maior é o tamanho de partículas e menor é a sua fração.

Choi et al (2008) avaliaram o efeito da temperatura no comportamento da liga GTD-111 durante envelhecimento. A figura 2.57 mostra o coalescimento da fase γ' em nove condições (três temperaturas e três tempos distintos).

A fase γ' primária se transformou da forma cúbica para a esférica durante a exposição térmica. A taxa de coalescimento e a alteração morfológica de γ' foram mais rápidas na temperatura mais elevada. O comportamento no coalescimento de gama linha é muito parecido com o resultado de Chevuru (2000).

Pequenas partículas com alta densidade tendem a coalescer, formando partículas maiores com densidade mais baixa para reduzir a energia interfacial total (Choi et al, 2008).

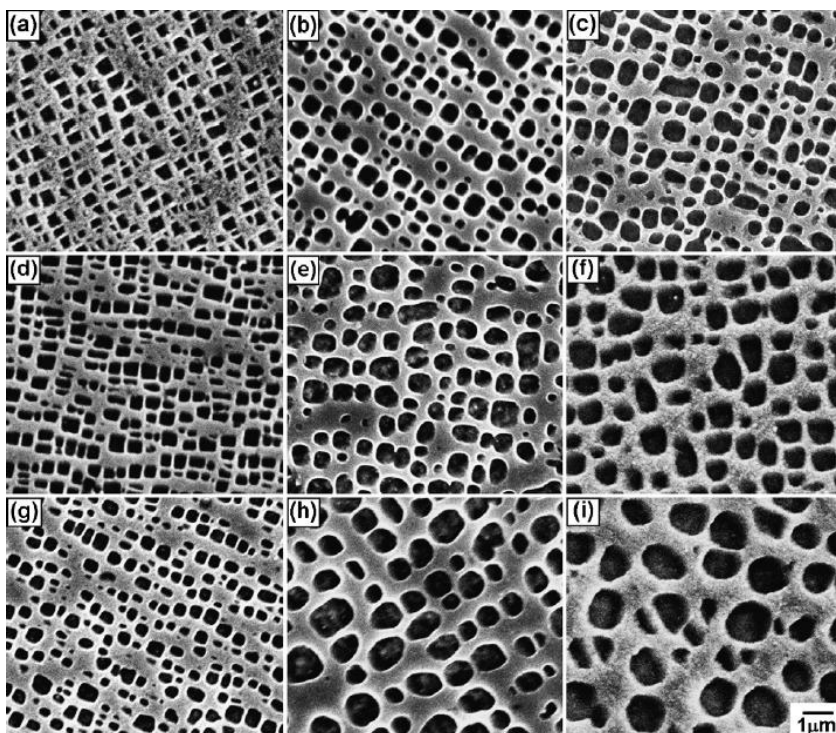


Figura 2.57- Micrografias via MEV mostrando o coalescimento de γ' :

- a) 871°C, 50 h; b) 871°C, 5000 h; c) 871°C, 10000 h; d) 927°C, 50 h;
 e) 927°C, 5000 h; f) 927°C, 10000 h; g)) 982°C, 50 h;
 h) 982°C, 5000 h; i) 982°C, 10000 h (Choi et al, 2008).

Além do efeito no coalescimento de γ' , Choi et al (2008) também avaliaram a decomposição dos carbonetos. A figura 2.58 mostra a decomposição do carboneto primário MC na liga GTD-111 durante a exposição térmica. Após a exposição a 982 °C, o contorno de grão foi coberto com descontínuos carbonetos $M_{23}C_6$ e películas de γ' como resultado da decomposição do MC. Quando ocorre o aumento de carbonetos $M_{23}C_6$ nos contornos de grão a liga localmente fica enriquecida com elementos formadores de γ' , Al e Ti, permitindo que o filme de γ' se forme ao longo do contorno de grão (Choi et al, 2008).

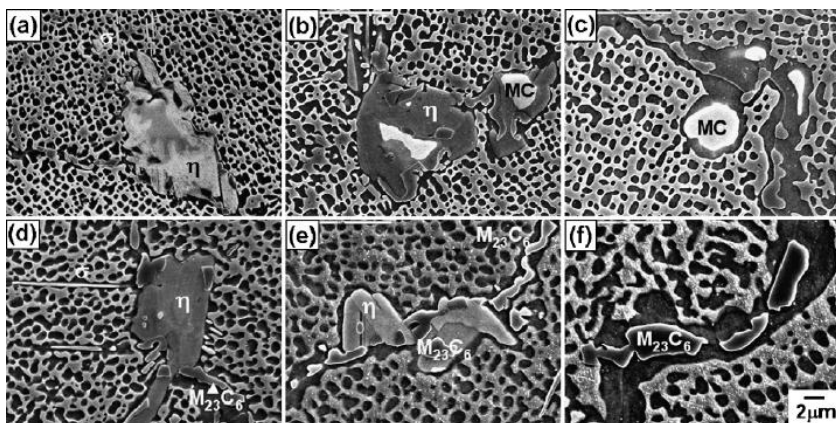
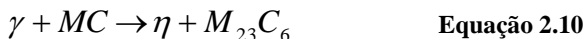


Figura 2.58- Micrografias via MEV mostrando a decomposição de MC no contorno de grão: a) 871°C, 2000 h; b) 927°C, 2000 h; c) 982°C, 2000 h; d) 871°C, 10000 h; e) 927°C, 10000 h; f) 982°C, 10000 h (Choi et al, 2008).

Nas temperaturas de 927 e 871°C, plaquetas e/ou blocos podem ser encontrados perto de MC no contorno de grão após a exposição. A fase foi identificada como fase η . Carbonetos $M_{23}C_6$ com teores elevados de Cr foram também encontrados dentro da fase η . Portanto, a transformação de carbonetos MC abaixo de 927°C na superliga GTD-111 pode ser proposto como:



A transformação dos carbonetos MC no contorno de grão é função da temperatura de tratamento. As fases formadas a partir da decomposição de MC foram $M_{23}C_6$ e filmes de γ' em 982°C enquanto η e $M_{23}C_6$ ocorrem abaixo de 927°C. Maior porcentagem de σ foi observada na liga tratada a 871°C (Choi et al, 2008)

Os tratamentos de rejuvenescimento se mostraram eficazes, porém, o comportamento do material após retornar ao serviço sofreu mudanças em comparação com o material inicial. Estudos sobre o comportamento da liga após a pá rejuvenescida retornar ao serviço foram realizados por Lvova (2006) e Lvov e Nortsworthy (2000). Lvova (2006) avaliou o envelhecimento em serviço de duas pás da liga GTD-111, uma nova colocada em serviço e outra colocada em serviço após rejuvenescimento. Verificou-se que as mudanças na microestrutura

induzidas pelo serviço, tais como crescimento de grão e coalescimento da fase γ' , precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ nos contornos de grão e decomposição de carbonetos primários MC, foram consideravelmente acelerados na pá rejuvenescida. A resistência à tração e a dureza da pá rejuvenescida diminuíram significativamente em comparação com a pá nova depois do mesmo número de horas em serviço.

A decomposição do carboneto MC mostrou ter um efeito significativo sobre a cinética de envelhecimento do material rejuvenescido, o que foi evidentemente relacionado com a presença de quantidades adicionais de carbono e elementos formadores de carbonetos dentro da matriz durante o tratamento térmico de rejuvenescimento. Este processo provocou a aceleração do envelhecimento da pá rejuvenescida no ciclo de serviço seguinte (Lvova, 2006).

Segundo Lvov e Norsworthy (2000), a decomposição do carboneto primário MC induzida em serviço é irreversível, e tem um efeito significativo sobre a cinética de envelhecimento do material rejuvenescido. Uma avançada decomposição do carboneto primário MC leva ao aumento de carbono e formação de carbonetos na fase γ durante rejuvenescimento devido a dissolução dos produtos de decomposição do carboneto MC. Este processo resulta em mudanças na composição química da matriz γ , que, por sua vez, afetam as propriedades da liga no ciclo de serviço seguinte:

- Carbonetos secundários $M_{23}C_6$ precipitam mais rapidamente nos contornos de grão, reduzindo a ductilidade da liga e a resistência à fluência.
- Os elementos endurecedores, tais como Cr e Mo, difundem mais rapidamente, formando grande quantidade de carbonetos secundários, reduzindo sua resistência em uma taxa maior em comparação com uma liga nova.
- O aumento e coalescimento da fase γ' ocorre mais rapidamente, reduzindo a resistência à fluência.

O efeito prejudicial da decomposição de MC pode ser minimizado, reduzindo os períodos entre rejuvenescimento, a fim de prevenir o desenvolvimento avançado deste processo (Lvov e Norsworthy, 2000).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- MATERIAIS

Neste trabalho foi estudada a evolução microestrutural das superligas à base de níquel IN-738 LC (equiaxial) e GTD-111 DS (solidificação direcionada), conforme composições químicas apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1- Composição química das superligas a base de níquel estudadas (%).

LIGA	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ti	Al	Ta	C	Outros
IN-738	62	16	8,5	1,7	2,6	3,4	3,4	-	0,1	0,01B/ 0,05Zr
GTD-111	60	14	9,5	1,5	3,8	4,8	3	2,7	0,1	0,01B/ 0,05Zr

As ligas estudadas são utilizadas nas pás do primeiro estágio de turbinas a gás para geração de energia elétrica instaladas na empresa Tractebel Energia SA. Neste estágio é onde se atingem as maiores temperaturas de serviço (acima de 1000°C na região de queima). As pás estudadas atingem temperaturas em torno de 900°C (dado informado pela empresa) e além da alta temperatura, também são submetidas a grandes esforços devido à alta velocidade de giro das turbinas. Atualmente, estes componentes podem trabalhar por cerca de 40.000 horas incluindo o aumento de vida gerado pelos tratamentos intermediários de rejuvenescimento (dois tratamentos são realizados ao longo da vida).

Pás da liga IN-738 foram obtidas após serviço e foram submetidas a tratamentos de rejuvenescimento.

Quanto à liga GTD-111, pás novas foram obtidas. Primeiramente foi realizada uma simulação de envelhecimento em laboratório (1000°C em forno mufla). Esta temperatura foi definida para acelerar o envelhecimento, já que a temperatura de serviço é de 900°C. Em seguida tratamentos de rejuvenescimento foram realizados nestas amostras envelhecidas artificialmente.

Para realizar este estudo, a empresa Tractebel Energia SA forneceu as seguintes amostras, todas do primeiro estágio de turbinas a gás:

- 1 pá nova da liga GTD-111 (figura 3.1);

- 1 amostra da ponta de uma pá da liga GTD-111 obtida de pá com 38000 horas de serviço, sendo 22000 horas em um primeiro ciclo, seguido de um tratamento de rejuvenescimento, e mais 16000 horas em um segundo ciclo. Nestas condições seria realizado o segundo tratamento de rejuvenescimento no conjunto de pás. A amostra foi retirada da ponta da pá, considerada a região mais crítica (combinação de máxima temperatura e tensão).

- 3 pás submetidas a 11000 horas de serviço da liga IN-738 (figura 3.2). Nestas pás, as pontas sofrem o maior envelhecimento e foram as regiões utilizadas para avaliação do envelhecimento e do rejuvenescimento. Como padrão do material original, utilizou-se amostra da extremidade da base da pá (região onde as temperaturas são relativamente baixas e não causam degradação da microestrutura) conforme estudos já realizados (Lvov e Norsworthy, 2000 e Lvova, 2006).

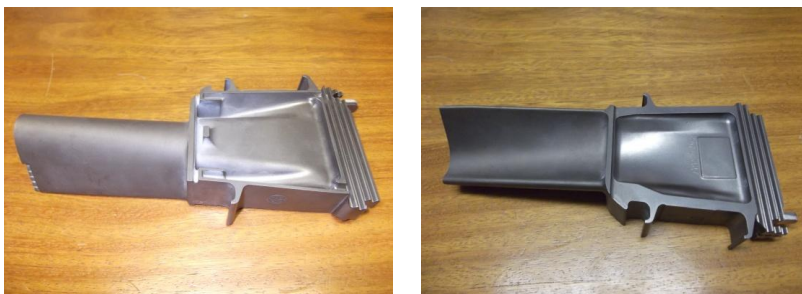


Figura 3.1- Pá da liga GTD-111 fornecida sem entrar em serviço.



Figura 3.2- Pás da liga IN-738 após 11000 horas em serviço.

3.2- MÉTODOS

O estudo foi realizado em duas etapas, como mostrado na figura 3.3. Na primeira, referente à avaliação da liga IN-738, foram realizados tratamentos térmicos de rejuvenescimento nas amostras envelhecidas em serviço por 11000 horas. Após cada etapa dos tratamentos amostras foram coletadas e submetidas a análises. Os parâmetros dos tratamentos realizados são mostrados na tabela 3.2.

Na segunda etapa, referente ao estudo da liga GTD-111, amostras do material novo foram envelhecidas, em laboratório, a 1.000°C. Foram retiradas, do forno em que estavam sendo envelhecidas, amostras a cada 250 horas até o fim do envelhecimento que foi de 2000 horas.

No material envelhecido por 2000 horas, foram realizados 3 tratamentos de rejuvenescimento, visando à solubilização e reprecipitação da fase γ' , conforme tabela 3.2. O efeito da temperatura de solubilização foi avaliado, com a aplicação de três temperaturas distintas, além do efeito da temperatura de pré-precipitação, com um valor diferente para o tratamento TR8 da liga GTD-111.

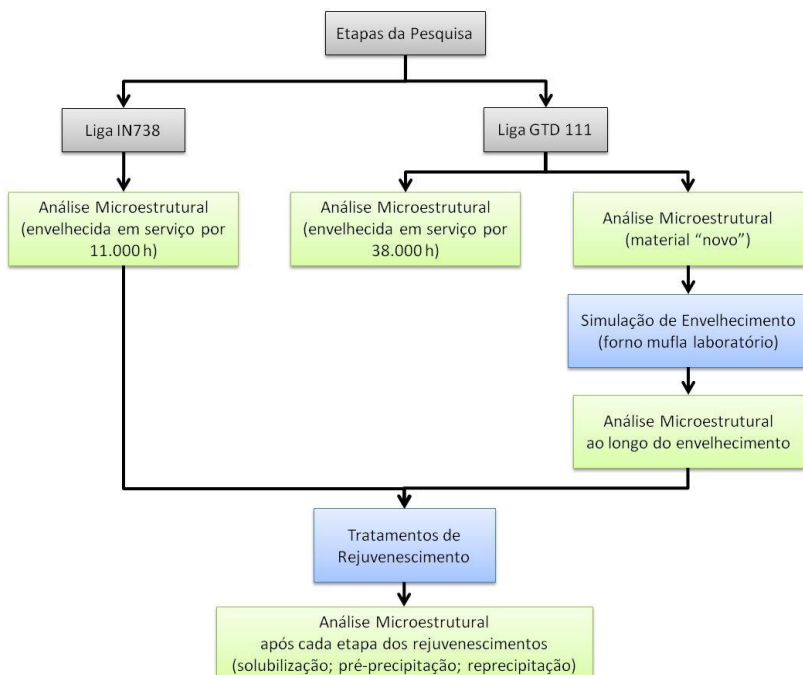


Figura 3.3- Etapas da realização da pesquisa.

A pequena amostra da liga GTD-111 obtida após 38000 horas em serviço (apenas a ponta de uma pá) não permitiu a realização de tratamento de rejuvenescimento. Ela serviu como padrão microestrutural do envelhecimento em serviço.

Tanto o envelhecimento quanto os tratamentos de rejuvenescimento foram realizados em forno laboratorial tipo “mufla” (marca “Jung”) instalado no laboratório de conformação mecânica - Labconf/ UFSC.

Os parâmetros para os tratamentos térmicos tiveram como base tratamentos “padrão” de precipitação (conforme estudados em Wangyao et al, 2006), além do tratamento realizado atualmente pelo fornecedor das pás (tratamento “avançado” com duas etapas de solubilização).

Estes tratamentos incluem, em geral, as seguintes fases: solubilização (duas etapas), pré-precipitação e reprecipitação. Ao fim de cada etapa as amostras foram resfriadas em água para manter a microestrutura e uma amostra foi coletada para análise da evolução microestrutural ocorrida durante o rejuvenescimento. Além disso, durante a etapa de precipitação de cada tratamento, foram obtidas amostras após 2, 6 e 12 horas, além da amostra final após 24 horas.

A amostra da liga GTD-111 coletada em serviço com 38000 horas foi utilizada para comparação com o grau de envelhecimento dos testes realizados em laboratório.

Tabela 3.2- Tratamentos térmicos de rejuvenescimento. Após cada etapa as amostras foram resfriadas em água.

Tratamentos	Liga	Solubilização 1	Solubilização 2	Pré-precipitação	Reprecipitação
TR1	IN-738	1125°C / 2 h	-	-	845°C / 24 h
TR2	IN-738	1125°C / 2 h	1125°C / 2 h	1055°C / 2 h	845°C / 24 h
TR3	IN-738	1150°C / 2 h	1150°C / 2 h	1055°C / 2 h	845°C / 24 h
TR4	IN-738	1175°C / 2 h	1175°C / 2 h	1055°C / 2 h	845°C / 24 h
TR5	IN-738	1190°C / 2 h	1190°C / 2 h	1055°C / 2 h	845°C / 24 h
TR6	GTD-111	1150°C / 2 h	1150°C / 2 h	1055°C / 2 h	845°C / 24 h
TR7	GTD-111	1175°C / 2 h	1175°C / 2 h	1055°C / 2 h	845°C / 24 h
TR8	GTD-111	1190°C / 2 h	1190°C / 2 h	1120°C / 2 h	845°C / 24 h

As amostras obtidas em cada etapa do envelhecimento e dos tratamentos de rejuvenescimento foram submetidas a análises microestruturais (MO, MEV e MET) e de dureza Vickers.

3.2.1- Microscopia óptica (MO)

A preparação das amostras para microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV) seguiu o procedimento de preparação metalográfica padrão (lixamento e polimento com alumina 1 μm) e ataque químico com uma solução de 61% Ácido Lático, 36% HNO_3 e 3% HF.

As análises microestruturais foram realizadas utilizando-se microscópio óptico (Olympus BX60M) com uma câmera digital acoplada (Leica EC3), disponibilizados pelo laboratório de conformação mecânica - Labconf/ UFSC.

Na microscopia óptica não foi possível a avaliação da morfologia dos precipitados γ' , porém foi possível a análise dos contornos de grãos e a presença de precipitação nesta região. A correlação entre o nível de precipitação nos contornos de grão e o grau de envelhecimento do material torna viável esta análise por parte da empresa, daí a importância deste procedimento.

3.2.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por MEV teve como principal objetivo a avaliação da fase (γ') precipitada, incluindo o tamanho médio das partículas, sua morfologia e fração volumétrica, além da avaliação da precipitação de carbonetos secundários nos contornos de grão. Nas amostras envelhecidas foi avaliado, também, o coalescimento ocorrido entre as partículas. A análise microestrutural permitiu determinar qual dos tratamentos térmicos de rejuvenescimento apresentou reprecipitação com tamanho e fração volumétrica o mais semelhante com a microestrutura do material original.

Foi utilizada espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a caracterização das fases através de análise pontuais de composição química e mapas de distribuição elementar.

Na análise por MEV utilizou-se o microscópio “JEOL SM-6390” disponibilizado pelo laboratório central de microscopia eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina.

O tamanho médio da área das partículas precipitadas e o percentual por área da fase γ' foi determinado com o auxílio do software de análise de imagens *ImageJ*. A figura 3.4 mostra um exemplo da

sequencia de tratamento de imagem realizada pelo software. Para cada amostra foram analisadas 5 imagens aleatórias do interior dos grãos. Cada valor apresentado foi resultado da média entre as 5 imagens, com intervalo de confiança para um nível de certeza igual a 95%.

Além disso, imagens das regiões dos contornos de grão foram obtidas para análise da precipitação de fases e carbonetos nesta região.

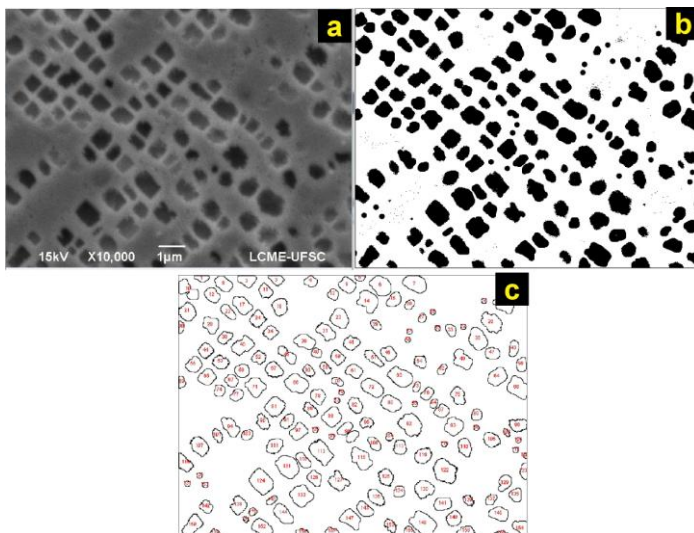


Figura 3.4- Sequência de tratamento de imagem através do software *ImageJ*: a) micrografia obtida por MEV; b) reconhecimento das partículas por diferença de contraste; c) contagem de partículas com cálculo automático das áreas.

3.2.3- Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As amostras para análise por MET foram preparadas conforme procedimento específico para obtenção de espessura próxima a 50 μm . Primeiramente utilizou-se cortadora de precisão (Isomet) com disco diamantado para extração de amostras com a espessura de cerca de 1 mm. Em seguida realizou-se lixamento fino (lixa 2000 mesh), com um desbastador com controle de variação de espessura, até a obtenção de cerca de 80 μm de espessura e executou-se o corte da amostra no formato de círculo com 3 mm de diâmetro (cortador mecânico). Novamente a amostra foi submetida a lixamento até uma espessura de 50 μm . Por fim um polimento eletrolítico foi realizado com solução de ácido acético (95%) e ácido perclórico (5%) utilizando um “twin-jet”

eletro polidor (Struers/TenuPol-5). Este polimento foi realizado até que iniciasse um furo na amostra. Sendo assim as bordas ao redor dos furos tiveram condições de serem analisadas por transmissão de elétrons.

Oito condições foram analisadas por MET, incluindo o estado original, o estado envelhecido em laboratório e etapas durante rejuvenescimento da liga GTD-111.

Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL modelo JEM1011 disponibilizado pelo LCME/ UFSC, sendo a voltagem de aceleração de 100 KV.

Imagens de campo claro, campo escuro e padrões de difração de elétrons foram obtidos e tratados com o software *"Digital Micrograph"*, onde as distâncias entre planos foram medidas e associadas a padrões existentes em bases de dados. Tal análise permitiu a identificação de fases presentes nas amostras estudadas.

3.2.4- Dureza Vickers

O ensaio de dureza foi realizado em todas as amostras obtidas ao longo da pesquisa para avaliação de sua evolução. Nesta avaliação o efeito do envelhecimento e da reprecipitação da fase γ' foram analisados.

Este ensaio foi executado segundo a norma ASTM E92, utilizando-se um microdurômetro Vickers, marca SHIMADZU – mod. HMV-2 (Labconf/ UFSC). A carga aplicada foi de 19,614 N (HV-2) com penetrador piramidal de diamante. Foram realizadas 5 medições por amostra. Cada valor apresentado foi resultado da média entre as indentações, com intervalo de confiança para um nível de certeza igual a 95%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- ENVELHECIMENTO EM SERVIÇO

4.1.1- Liga IN-738 envelhecida por 11.000 horas

A análise da variação microestrutural de uma pá de turbina a gás da liga IN-738 foi realizada comparando-se o material extraído da base da pá (considerado na condição “novo”) e o material extraído da ponta da pá (região envelhecida). A figura 4.1 mostra a comparação entre as microestruturas.

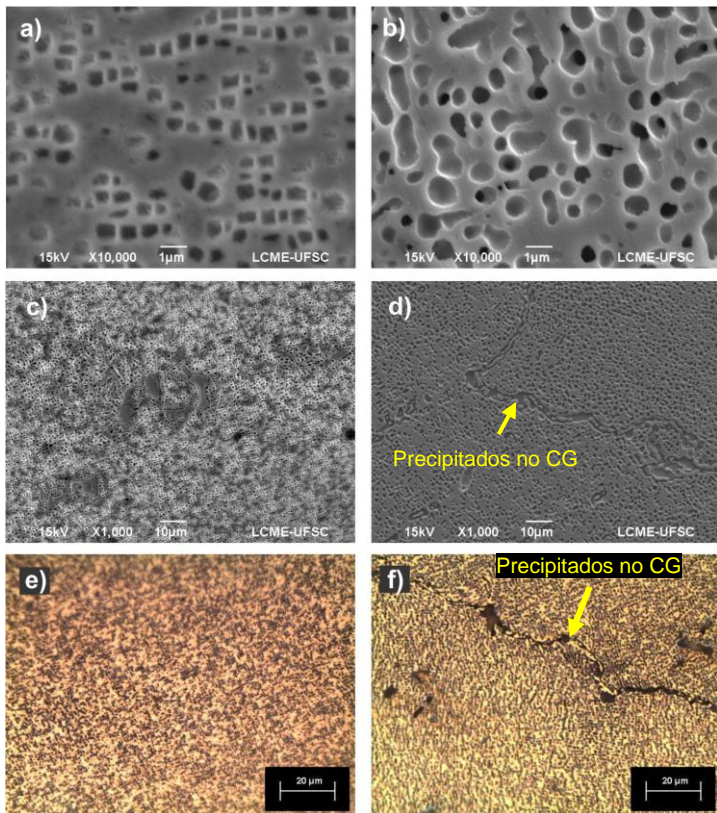


Figura 4.1- Microestruturas da liga IN-738 na condição “novo” – “a” e “c” (MEV) e “e” (MO); e após 11.000 horas em serviço – “b” e “d” (MEV) e “f” (MO). (ataque: 61% Ácido Lático, 36% HNO₃ e 3% HF).

As imagens obtidas por MEV possibilitaram a avaliação da mudança na morfologia da fase γ' devido aos grandes aumentos alcançados (10.000X). Já as imagens obtidas por microscópio óptico (com limite de ampliação em 1.000X) permitiram a análise somente do nível de precipitação ocorrido nos contornos de grão (CG). A análise por microscopia óptica foi realizada para avaliar a possibilidade de sua utilização por parte da empresa Tractebel Energia SA durante o serviço das pás.

Nota-se que as partículas da fase γ' perderam a coerência com a matriz γ devido à mudança na forma (cubóide para arredondada) e ao coalescimento das mesmas indicando envelhecimento do material. Além disso, a presença de grande quantidade de precipitação formando filmes contínuos nos contornos de grão (figuras 4.1d e 4.1f), perceptível inclusive ao microscópio óptico, indica o grau avançado de envelhecimento.

O coalescimento da segunda fase pode também ser observado através dos resultados das medições do tamanho médio de partículas e do percentual de fase γ' por área, mostrados na tabela 4.1 e na figura 4.2. Além disso, os resultados de dureza Vickers das amostras também estão mostrados e indicam que a variação da dureza é afetada pelo tamanho das partículas de γ' . Quanto maior o tamanho das partículas e maior o coalescimento, menor a dureza encontrada.

Tabela 4.1- Resultados obtidos para as amostras do material (IN-738) “novo” e com 11000 h de serviço.

Condição	Tamanho (μm^2)		Fração por área (%)		Dureza Vickers (HV)	
	Média	IC*	Média	IC*	Média	IC*
Novo	0,213	$\pm 0,034$	25,6	$\pm 2,7$	414	± 8
11.000 h	0,364	$\pm 0,067$	32,3	$\pm 3,1$	317	± 9

* Intervalo de confiança com 95% de certeza (anexo B)

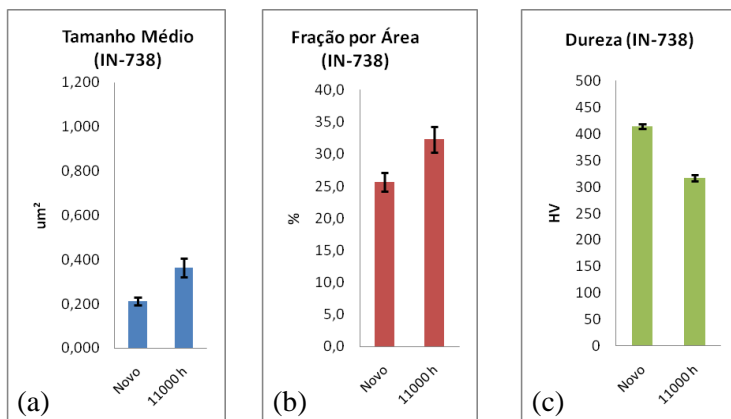


Figura 4.2- Variação do tamanho médio das partículas de γ' (a); da fração de γ' por área (b) e da dureza Vickers (c) da liga IN-738 no estado original (base da pá) e após 11.000 horas em serviço (ponta da pá).

Após 11000 horas em serviço, a liga apresentou aumento no tamanho (cerca de 70%) e na fração por área de partículas de γ' além de redução de sua dureza média, indicando envelhecimento microestrutural e perda de propriedades mecânicas. O aumento da fração por área não era esperado, já que o crescimento de partículas γ' ocorre pela dissolução de outras partículas menores (difusão) e, portanto, a fração deveria ser constante. Porém, a variação observada pode ter ocorrido devido ao crescimento dos precipitados pela dissolução de partículas muito finas (γ' secundária) não observáveis, e portanto não consideradas na fração por área, nas ampliações utilizadas no material “novo”.

A análise da precipitação nos contornos foi realizada através de um mapa de distribuição elementar (EDS) da amostra envelhecida em serviço (11000 h), onde podem ser identificados os carbonetos primários e secundários pela diferença de composição química (figura 4.3). Podem ser caracterizados como carbonetos primários (MC) aqueles cujos constituintes são Ti, Ta ou Al e como secundários (M_{23}C_6) os carbonetos ricos em Cr. No material na condição “novo” não há a presença de carbonetos formando filmes no contorno de grão, apenas carbonetos primários distribuídos uniformemente ao longo da microestrutura. Já ao longo do envelhecimento inicia-se a precipitação de M_{23}C_6 nesta região (El Bagoury, 2011).

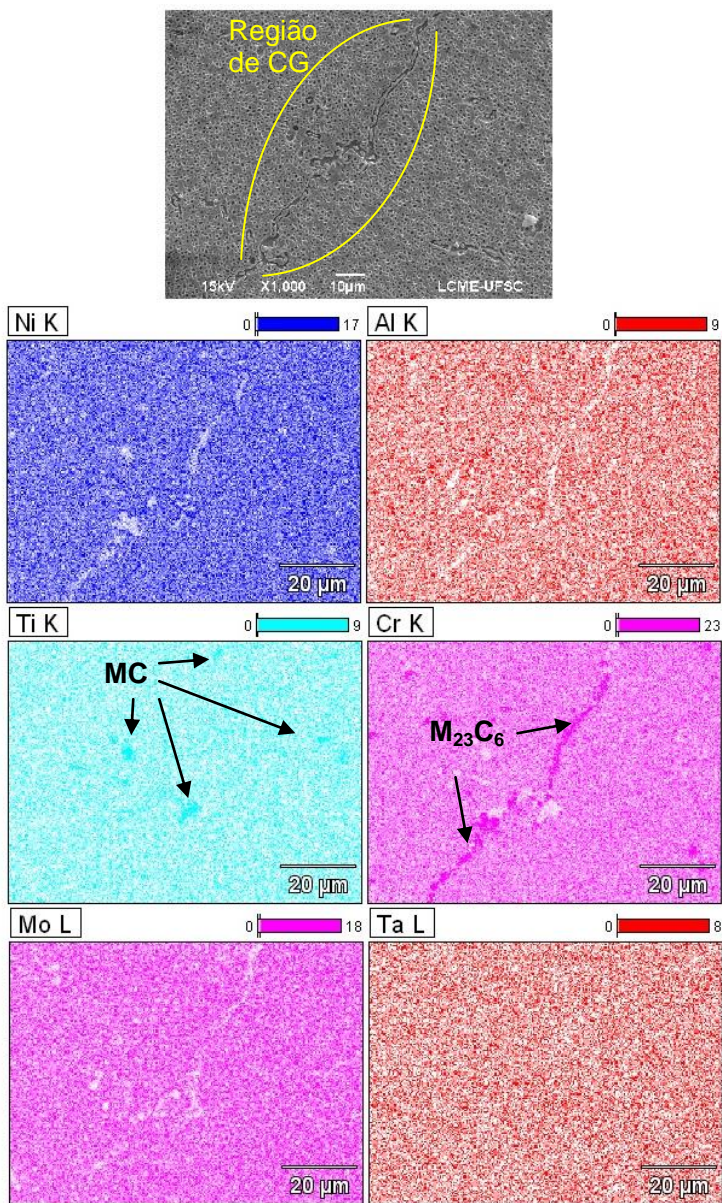


Figura 4.3- Mapa de distribuição elemental na região de contorno de grão de amostra da liga IN-738 envelhecida em serviço (11000 horas).

Observa-se, na figura 4.3, uma grande concentração de carbonetos $M_{23}C_6$ (identificados devido à maior concentração de cromo nestas regiões) no contorno de grão e na interface dos carbonetos MC (ricos em Ti). Como visto anteriormente, a presença dos carbonetos $M_{23}C_6$ indica um estágio de envelhecimento avançado da liga. Sua presença nos contornos de grão pode auxiliar a propagação de trincas. Além disso estes carbonetos consomem o cromo da matriz, o que diminui o endurecimento por solução sólida e a resistência a oxidação em altas temperaturas (Lvova, 2007).

4.1.2- Liga GTD-111 envelhecida por 38.000 horas

A liga GTD-111 foi analisada primeiramente utilizando-se microscopia óptica. A morfologia dos grãos e os constituintes presentes nesta liga foram avaliados. Amostras de uma pá nova e de uma pá com 38000 horas de serviço (22000 horas de serviço seguida de um tratamento de rejuvenescimento e mais 16000 de serviço) foram analisadas e comparadas.

Conforme visto, a liga GTD-111 utilizada no presente estudo é produzida por solidificação direcional, ou seja, durante resfriamento a formação dos grãos ocorre de forma induzida gerando grãos alongados com propriedades distintas na direção longitudinal da pá. Esta morfologia é mostrada na figura 4.4 onde seções longitudinais e transversais das pás na condição nova e envelhecida foram avaliadas.

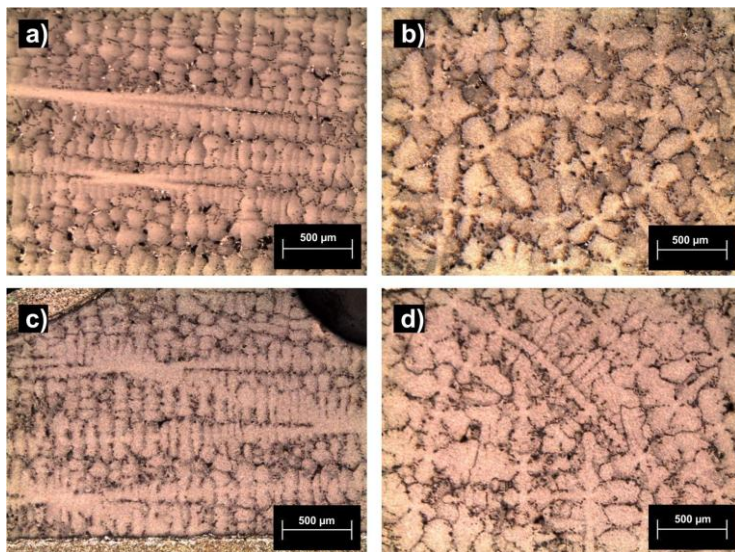


Figura 4.4- Micrografias obtidas por microscópio óptico da liga GTD-111: a) material novo -seção longitudinal; b) material novo - seção transversal; c) 38000 h em serviço - longitudinal; e d) 38000 h em serviço - transversal.

Nota-se que na análise das seções longitudinais os grão dendríticos apresentam forma alongada, mesmo após envelhecimento. Já nas seções transversais a microestrutura apresenta-se equiaxial indicando o processo de fabricação utilizado nas pás.

A caracterização de alguns constituintes desta liga foi possível comparando-se suas características com as mencionadas na revisão bibliográfica. A figura 4.5 mostra os constituintes encontrados através de microscopia óptica na amostra na condição “nova” e na amostra envelhecida.

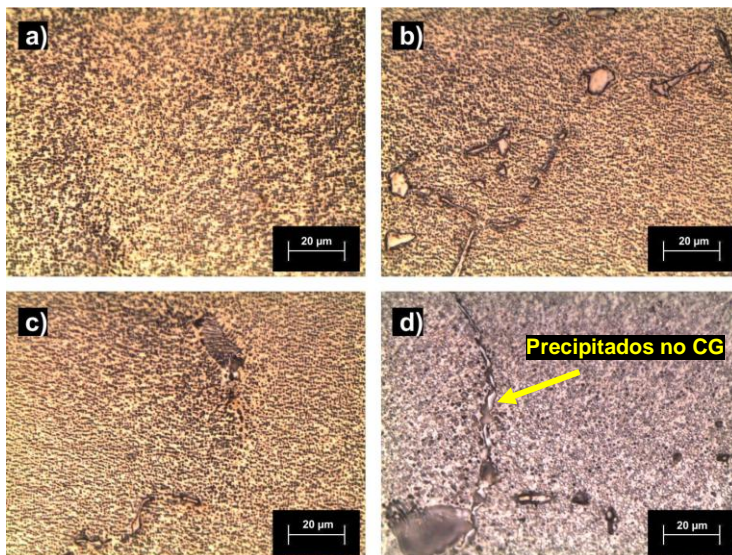


Figura 4.5- Micrografias obtidas por microscopia óptica da liga GTD-111: a) material novo/ região central de um grão; b) material novo/ carbonetos dispersos no interior dos grãos (MC); c) material novo/ fases interdendríticas; d) material com 38000 h em serviço/ precipitados contínuos no contorno de grão ($M_{23}C_6$).

Na região central dos grãos dendríticos o material apresenta grande quantidade de fase γ' homogeneamente distribuída (figura 4.5a). Ao longo de toda a microestrutura do material na condição “novo” carbonetos dispersos foram encontrados (figura 4.5b), além de fases interdendríticas (γ' eutética) na região dos contornos (figura 4.5c). Já no material envelhecido em serviço, além dos constituintes mencionados, precipitados nos contornos de grãos formando filmes contínuos também foram encontrados (figura 4.5d).

A análise destes constituintes foi realizada por MEV/ EDS. A figura 4.6 mostra uma região do material na condição “novo” com carbonetos primários precipitados e a figura 4.7 mostra o resultado da análise química pontual realizada no precipitado. Nas figuras 4.8 e 4.9 a mesma análise foi realizada para o material envelhecido por 38000 horas.

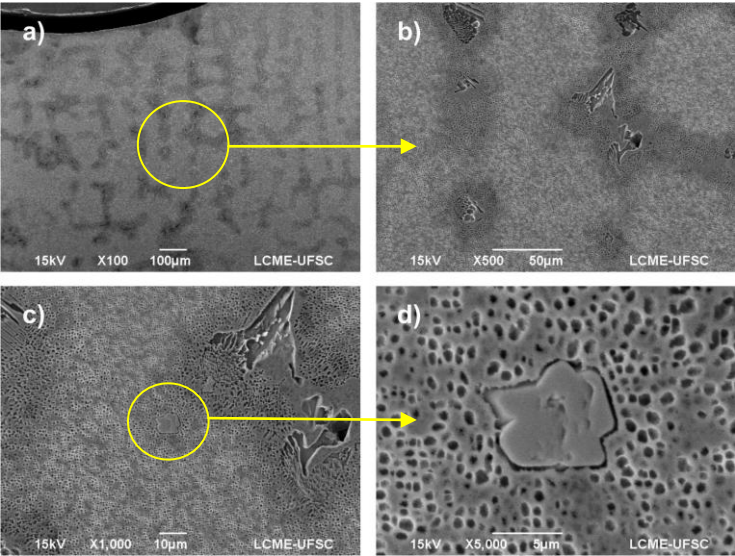


Figura 4.6- Micrografias da liga GTD-111 na condição novo (carbonetos).
Imagens da mesma região com diversas ampliações.

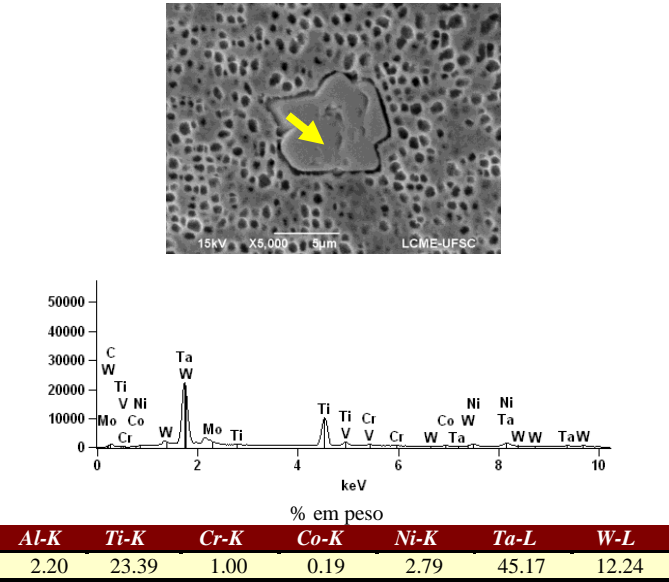


Figura 4.7- Análise pontual de composição química do precipitado.

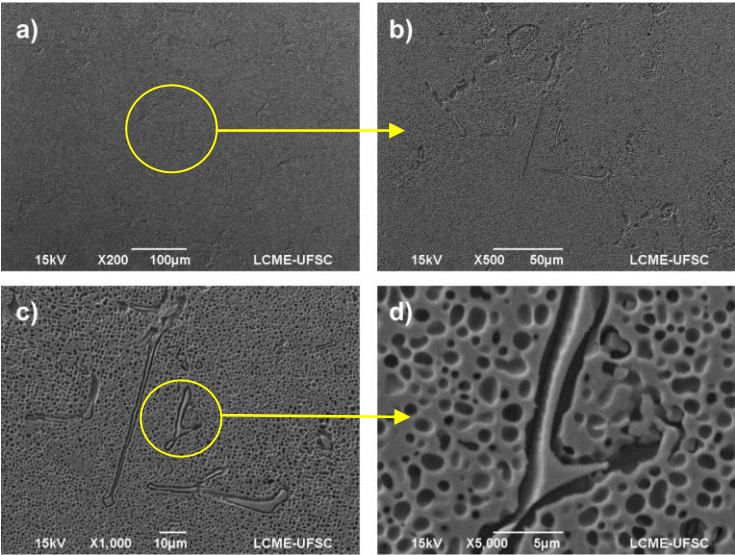


Figura 4.8- Micrografias da liga GTD-111 com 38000 horas de serviço (carbonetos primários). Imagens da mesma região com diversas ampliações.

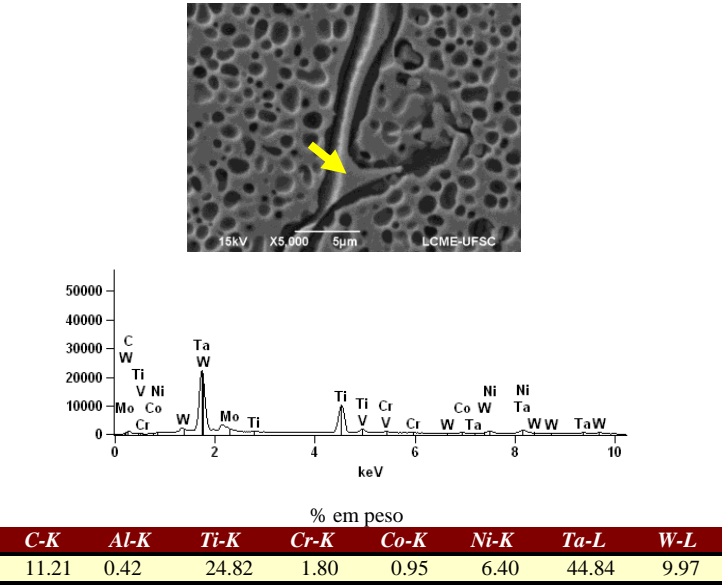


Figura 4.9- Análise pontual de composição química do precipitado.

Analisando as figuras 4.6 e 4.7, além da característica do precipitado (uniforme e disperso no interior dos grãos dendríticos), a análise por EDS indica ser de um carboneto primário (MC) por ser rico em Ta e Ti. Nas figuras 4.8 e 4.9, embora com morfologia irregular, a composição química do precipitado da amostra envelhecida em serviço também apresentou-se rica em Ti e Ta (carboneto primário - MC).

Morfologias características de fases interdendríticas (γ' eutética) foram observadas em todas as amostras. A figura 4.10 mostra a morfologia típica encontrada.

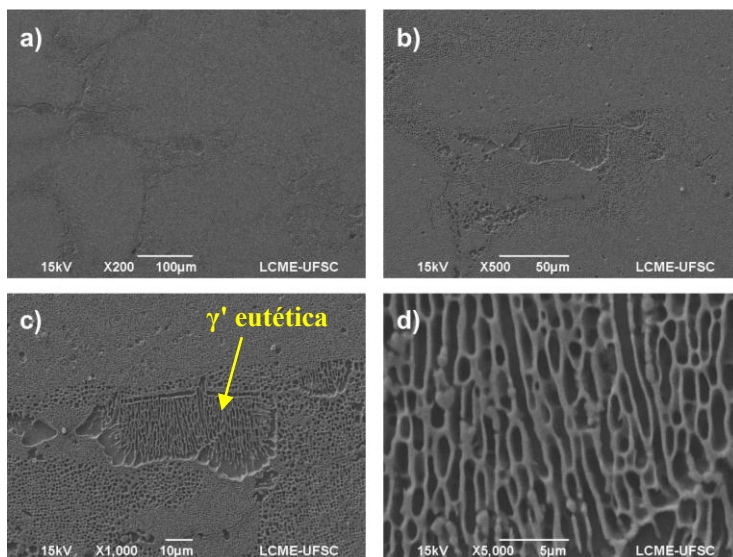


Figura 4.10- Micrografias da liga GTD-111 com 38.000 horas de serviço (região interdendrítica). Imagens da mesma região com ampliações diversas.

Na amostra envelhecida em serviço (38000 h) foi identificada a presença de precipitação de carbonetos secundários. Na figura 4.11, é mostrado um mapa de distribuição elementar desta amostra, onde podem ser identificados os carbonetos primários e secundários pela diferença de composição química.

A concentração de Cr caracteriza a precipitação de carbonetos secundários ($M_{23}C_6$) formando filmes contínuos nos contornos de grão e na interface dos carbonetos primários (MC ricos em Al e Ti). Assim como na liga IN-738 submetida a serviço por 11000 horas, a liga GTD-111 submetida a serviço por 38000 horas também apresentou alto grau de envelhecimento baseada nesta precipitação.

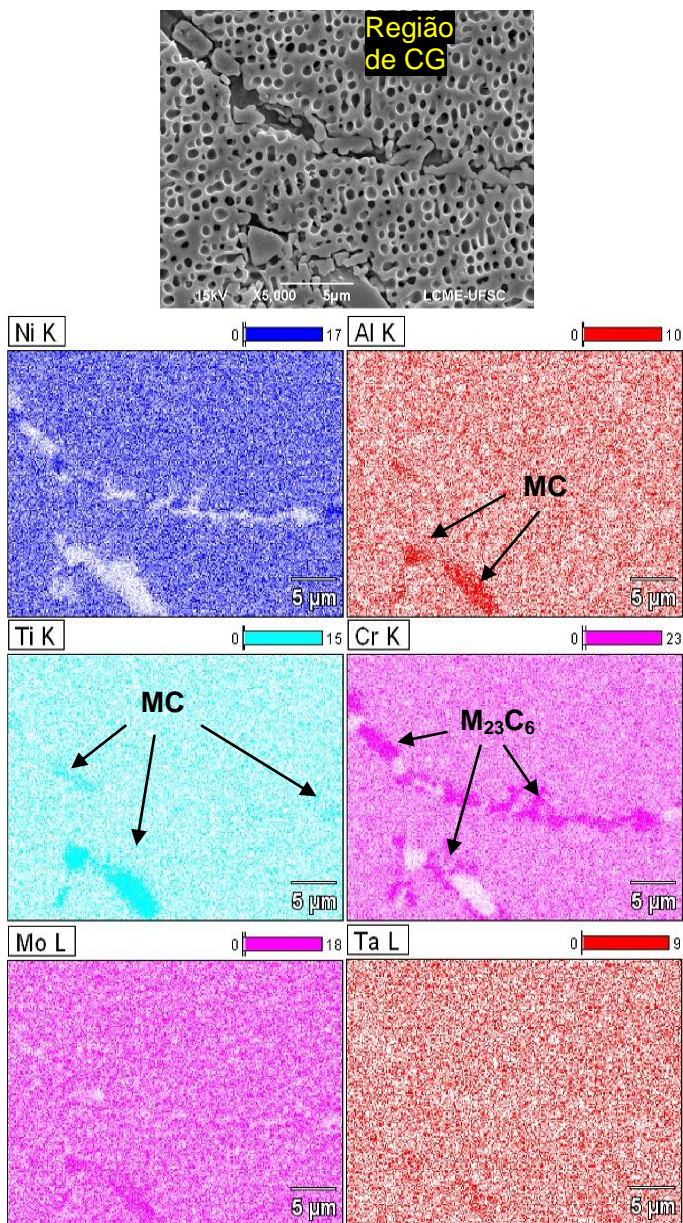


Figura 4.11- Mapa de composição química na região de contorno de grão de amostra envelhecida em serviço.

A avaliação da morfologia e do coalescimento da fase γ' na liga GTD-111, características que também indicam o envelhecimento, foi realizada. A mudança ocorrida após envelhecimento em serviço é mostrada na figura 4.12, onde microestruturas da pá na condição “nova” e com 38000 horas de serviço foram comparadas.

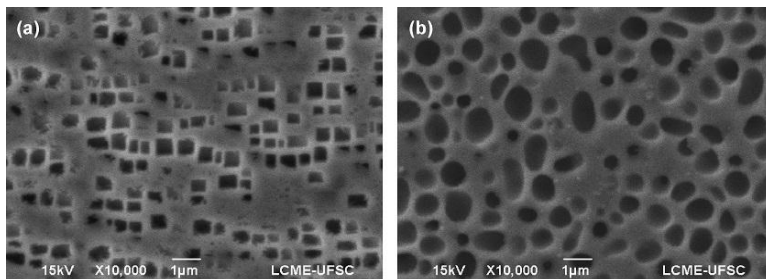


Figura 4.12- Microestruturas de palhetas da liga GTD-111: a) Material novo; b) após 38000 h em serviço.

No material novo o formato cuboide das partículas de γ' indica a sua coerência com a matriz, ou seja, para as duas fases (γ e γ') os parâmetros de rede na interface das fases são semelhantes, o que ancora os contornos da matriz, dificultando a sua movimentação e evitando o crescimento (Reed, 2006). Após 38000 h em serviço, percebe-se que as partículas de γ' se apresentam coalescidas e com morfologia esférica, para a maioria delas. Esta morfologia indica que a fase γ' perdeu a coerência com a matriz e a sua taxa de crescimento é cada vez maior. Este fato favorece a formação de vazios e início de trincas, efeito que é catastrófico para uma turbina.

Na tabela 4.2 e na figura 4.13 são mostrados os resultados da variação do tamanho das partículas de γ' , de sua fração por unidade de área e da variação da dureza Vickers das amostras do material novo e após 38000 h em serviço. Pode-se observar um significativo aumento do tamanho e da fração das partículas e uma redução da microdureza após o envelhecimento.

Tabela 4.2- Resultados obtidos para o material (GTD-111) “novo” e com meia vida.

Condição	Tamanho (μm^2)		Fração por área (%)		Dureza Vickers (HV)	
	Média	IC*	Média	IC*	Média	IC*
Novo	0,202	$\pm 0,024$	26,4	$\pm 1,2$	417	± 5
Meia-vida	0,321	$\pm 0,037$	34,6	$\pm 1,1$	339	± 8

* Intervalo de confiança com 95% de certeza

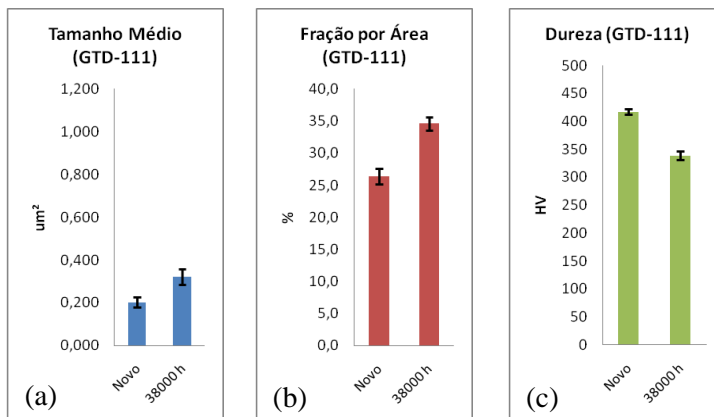


Figura 4.13- Variação do tamanho médio das partículas de γ' (a); da fração de γ' por área (b) e da microdureza Vickers (c) da liga GTD-111 sem uso (novo) e após 38000 horas em serviço.

A perda de coerência da fase γ' com a matriz e o seu significativo aumento de tamanho (cerca de 60 %) apresentaram grande influência na redução da dureza das amostras. Isto indica a forte dependência das propriedades mecânicas em altas temperaturas com o tamanho e morfologia das partículas de segunda fase.

Novamente, o aumento da fração por área, que deveria ser constante, não era esperado. Do mesmo modo que na liga IN-738, esta variação pode ser devido ao crescimento de partículas maiores através da dissolução de partículas finas (γ' secundária) não observáveis nas ampliações utilizadas. Ou seja, o percentual de fase γ' medido no material na condição “novo” não considera as partículas γ' secundárias por serem muito finas.

A fase γ' também foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão. Além disso, a análise por MET permitiu a sua caracterização através de padrões de difração. A figura 4.14 mostra

regiões da amostra da liga GTD-111 na condição “nova” com os padrões de difração típicos da fase.

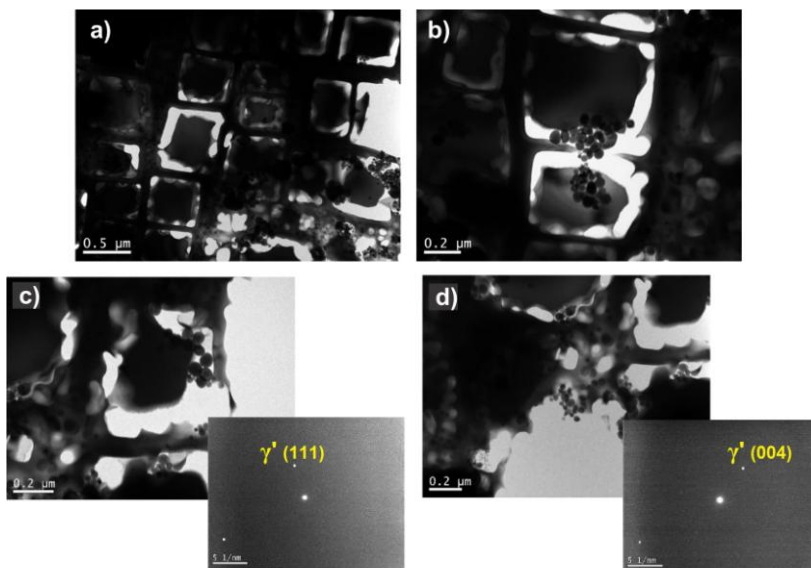


Figura 4.14- Análise via MET da amostra GTD-111 na condição “nova”: a) e b) Região com precipitados coerentes; c) e d) precipitados com seus padrões de difração.

De acordo com as difrações, a fase foi identificada como sendo γ' (CFC). Os valores medidos da distância “d” foram de 0,203 nm para o plano (111) e 0,179 nm para o plano (004).

As ampliações ainda superiores obtidas no MET permitiram, durante a análise da morfologia (principalmente na figura 4.14b), observar a presença de fase γ' primária (cubóide) e γ' secundária (esférica e refinada), comuns na liga GTD-111.

4.2 ENVELHECIMENTO SIMULADO

Ao longo do envelhecimento artificial realizado em laboratório, na liga GTD-111, mudanças semelhantes às ocorridas em serviço foram observadas. Do mesmo modo, a variação da morfologia e coalescimento da fase γ' e a precipitação nos contornos formando filmes contínuos foram analisadas. A cinética de variação microestrutural da fase γ' pode

ser observada na figura 4.15, onde são mostradas as microestruturas do material em 8 estágios de envelhecimento.

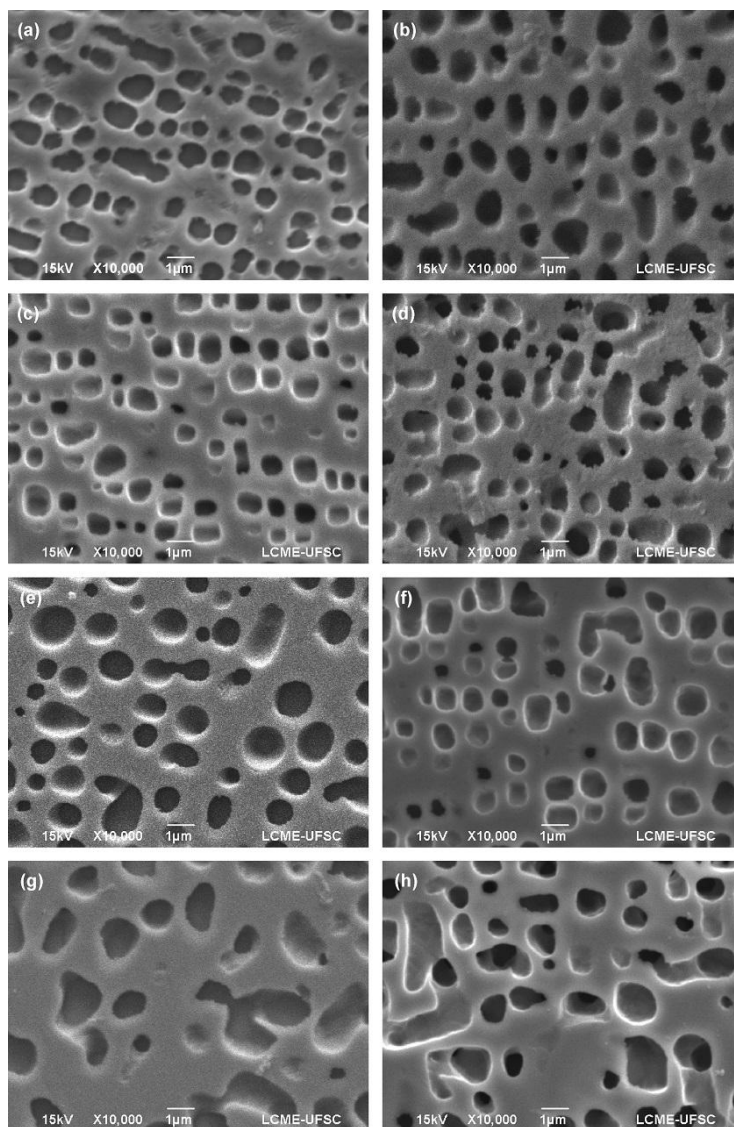


Figura 4.15- Micrografias das amostras envelhecidas artificialmente a 1.000°C por: a) 250 h; b) 500 h; c) 750 h; d) 1000 h; e) 1250 h; f) 1500 h; g) 1750 h; h) 2000 h.

Na simulação do envelhecimento percebe-se que após 250 horas a 1.000°C as partículas de γ' já perderam a coerência com a matriz e começam a ter uma forma mais esférica. A tendência ao longo do envelhecimento é um aumento gradativo do tamanho de partículas (até 1000 h), e após este tempo um aumento da taxa de crescimento.

Percebe-se que o coalescimento ocorrido em 2000 horas é mais avançado que na mesma liga envelhecida em serviço por 38000 horas. Isto se deve à diferença das temperaturas atingidas pelas pás. Em serviço as pás atingem cerca de 900°C.

O efeito do tempo de envelhecimento pode ser observado comparando-se as microestruturas com os resultados de tamanho médio das partículas, da fração por área de γ' e da dureza Vickers, mostrados na tabela 4.3 e nas figuras 4.16 a 4.18.

Tabela 4.3- Resultados do material (GTD-111) durante envelhecimento artificial.

Condição	Tamanho (μm^2)		Fração por área (%)		Dureza Vickers (HV)	
	Média	IC*	Média	IC*	Média	IC*
novo	0,202	$\pm 0,024$	26,4	$\pm 1,2$	417	± 5
250 h	0,437	$\pm 0,142$	34,1	$\pm 4,6$	341	± 7
500 h	0,569	$\pm 0,112$	34,5	$\pm 2,9$	360	± 4
750 h	0,480	$\pm 0,114$	32,3	$\pm 2,9$	346	± 12
1000 h	0,383	$\pm 0,061$	33,4	$\pm 3,5$	339	± 3
1250 h	0,731	$\pm 0,175$	32,6	$\pm 5,2$	332	± 6
1500 h	0,604	$\pm 0,076$	33,4	$\pm 2,9$	328	± 10
1750 h	0,979	$\pm 0,143$	28,6	$\pm 3,1$	310	± 3
2000 h	0,995	$\pm 0,029$	35,2	$\pm 3,1$	320	± 5

*Intervalo de confiança de 95%

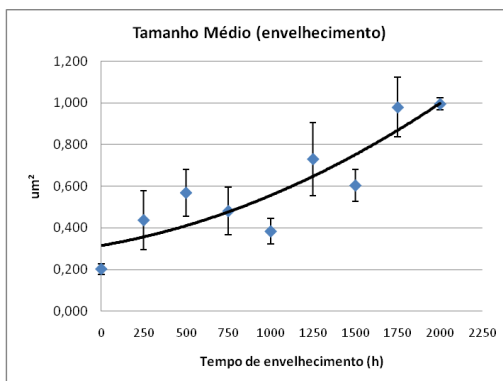


Figura 4.16- Variação do tamanho médio de partículas γ' durante simulação de envelhecimento.

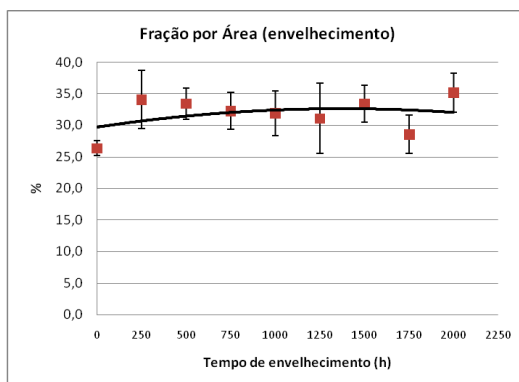


Figura 4.17- Variação da fração por área de partículas γ' durante simulação de envelhecimento.

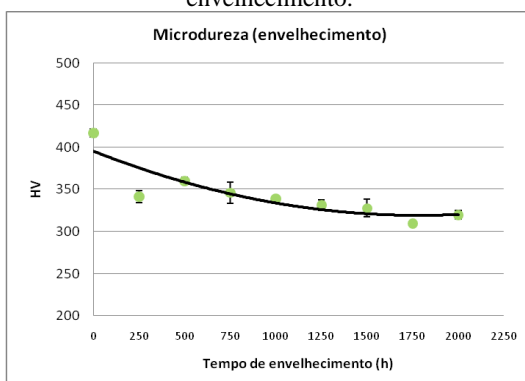


Figura 4.18- Variação da dureza Vickers durante simulação de envelhecimento.

Linhas de tendência (polinômio de segundo grau) foram adicionadas aos gráficos. Conforme mostrado na figura 4.17, a fração de partículas γ' por área, ao longo do envelhecimento, tende a ter pouca variação. Como já mencionado, isto é o esperado, já que o crescimento das partículas ocorre por dissolução de outras (difusão).

Assim como verificado com as amostras envelhecidas diretamente nas turbinas em serviço, na simulação de envelhecimento o material também apresentou grande redução de dureza (cerca de 100 HV após 2000 horas), mostrando novamente a influência do tamanho e morfologia de γ' nas propriedades mecânicas.

Estudos semelhantes foram realizados por Wangyao et al (2009) e por Choi et al (2008) com as ligas IN-738 e GTD-111, respectivamente. Como visto, estas são as duas principais ligas utilizadas atualmente no primeiro estágio de turbinas a gás. Estes autores observaram tamanhos de partículas semelhantes (até $1,1 \mu\text{m}^2$ após 2000 horas) aos encontrados no presente estudo após envelhecimento em condições similares ($\sim 1000^\circ\text{C}$).

Com os resultados de tamanho de partículas obtidos ao longo do envelhecimento pode-se aplicar a teoria do coalescimento (vista no subcapítulo 2.5.2), onde o crescimento de partículas obedece a “lei da raiz cúbica do tempo” (equação 2.6), mostrada novamente a seguir:

$$(r_f^3 - r_s^3)^{1/3} = K.t^{1/3} \quad \text{Equação 4.1}$$

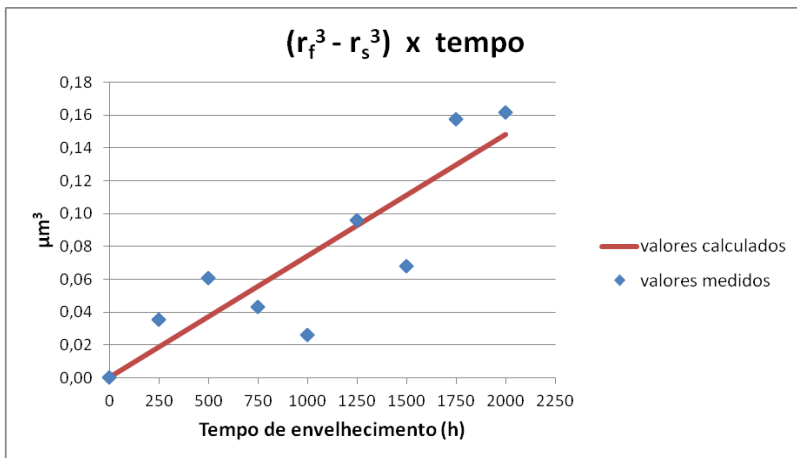
onde r_s e r_f são as medidas dos raios das partículas antes e após o envelhecimento (em nm), K é uma constante e t é o tempo de envelhecimento (em s).

Calculando-se os raios (considerando as partículas como esféricas) pode-se encontrar o valor de K . O valor do raio médio das partículas na condição “novo” encontrado foi $r_s = 254 \text{ nm}$. O valor final calculado para K foi obtido através da média entre cada ponto de medição do tamanho de partículas (conforme mostrado na tabela 4.4).

O valor médio de K encontrado foi de $2,74 \text{ nm/s}^{1/3}$, ou seja, a taxa de crescimento das partículas durante o envelhecimento a 1000°C é $K^3 = 20,57 \text{ nm}^3/\text{s}$. Considerando o valor de K e utilizando a equação 4.1, foram calculados os valores do raio médio das partículas ($r_f^3 - r_s^3$) ao longo do envelhecimento. Os valores calculados, que determinam a cinética de envelhecimento prevista pela “teoria do coalescimento”, e os valores medidos durante o envelhecimento estão mostrados na figura 4.19.

Tabela 4.4- Valores calculados da constante K ao longo do envelhecimento.

tempo (h)	r_f (nm)	K (nm/s ^{1/3})
250	373	3,41
500	426	3,23
750	391	2,52
1000	349	1,94
1250	482	2,77
1500	438	2,33
1750	558	2,92
2000	563	2,82
MÉDIA		2,74

**Figura 4.19-** Variação do tamanho de partículas em função do tempo (medida e calculada através da teoria do coalescimento) da liga GTD-111 envelhecida em laboratório.

Como K é uma constante, a previsão do coalescimento (variação do tamanho de partículas em função do tempo) é determinada por uma linha reta no gráfico. Nota-se que os valores medidos apresentam variações durante o envelhecimento devido a diferenças nas dimensões dos corpos de prova (já que a geometria da pá é complexa impossibilitando a extração de amostras idênticas). No entanto os valores medidos ao longo do envelhecimento se aproximam da previsão do coalescimento calculada.

Através de outro estudo realizado com a mesma liga (Cortez, 2014), porém para um envelhecimento em forno mufla a 850°C, pode-se também relacionar a tendência do coalescimento. Os valores da variação prevista para o coalescimento em função do tempo estão mostrados na figura 4.20.

Além dos valores calculados no presente estudo e para o estudo de Cortez (2014), também foram calculados os dados para o coalescimento da amostra envelhecida em serviço por 38000 horas. Como a amostra foi submetida a 22000 horas em um primeiro ciclo, seguida de um tratamento de rejuvenescimento e mais 16000 horas em um segundo ciclo, considerou-se o tempo de envelhecimento do segundo ciclo para os cálculos. O tamanho inicial de partículas utilizado foi o mesmo de uma pá nova (considerando-se que após tratamento de rejuvenescimento a morfologia e tamanho de γ' tenha sido restabelecida). Os valores da variação do tamanho de partículas de γ' em função do tempo para esta amostra também está mostrada na figura 4.20.

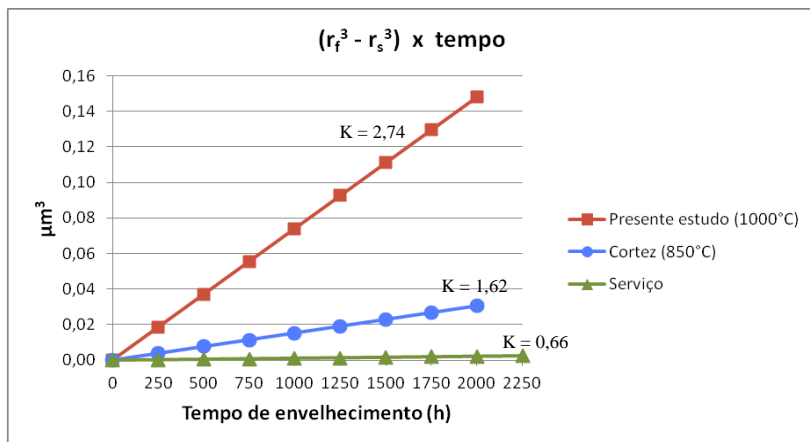


Figura 4.20- Comparação da previsão para a variação do tamanho de partículas em função do tempo da amostra envelhecida em serviço com envelhecimentos simulados em laboratório da liga GTD-111.

Percebe-se que entre as temperaturas de 1000°C e 850°C há grande diferença no aumento do tamanho de partículas ao longo do tempo. O envelhecimento é mais acelerado em temperaturas superiores (valor de K mais alto). Quanto à previsão do coalescimento em serviço, nota-se que o aumento do tamanho de partículas está abaixo dos dois

padrões utilizados para comparação, sugerindo uma temperatura de serviço inferior a 850°C.

Através do valor de K calculado no presente estudo ($K = 2,74$) foi possível encontrar um ponto no gráfico $\ln(K^3T)$ vs $1/T$ através da equação 2.8, mostrada novamente a seguir:

$$\ln(K^3.T) = B - \frac{Q}{R.T} \quad \text{Equação 4.2}$$

onde B é constante, Q a energia de ativação para a difusão de elementos formadores de γ' e T a temperatura absoluta.

Assumindo o mesmo valor de Q/R utilizado por Daleo e Wilson (1998), que estudaram o envelhecimento da liga GTD-111 em 900°C, determinou-se a inclinação da reta e a previsão dos outros pontos do gráfico (figura 4.21). Os valores calculados estão mostrados na tabela 4.5.

Tabela 4.5- Valores calculados para construção do gráfico da “teoria do coalescimento”.

Ítem	Fórmula	Valor Encontrado
T(K)	$T(^{\circ}\text{C}) + 273$	1.273
Eixo y	$\ln(K^3T)$	10,18
Eixo x	$1/T(\times 10^{-4})$	7,86
B	$\ln(K^3T) = B - Q/RT$	35,84

Através dos cálculos e baseado na equação 4.2, que expressa a relação entre K e a temperatura absoluta, a equação que expressa a cinética do coalescimento ocorrida com a liga GTD-111 durante envelhecimento simulado em laboratório é:

$$\ln(K^3T) = 35,84 - 3,267 \times 10^4 \cdot 1/T \quad \text{Equação 4.3}$$

Comparando-se estes resultados com os encontrados por Daleo e Wilson (1998) (equação 2.9) nota-se a semelhança na tendência de coalescimento previstas pelas equações calculadas.

Com os resultados obtidos por Cortez (2014) a equação encontrada a partir da temperatura de 850°C foi:

$$\ln(K^3T) = 37,55 - 3,267 \times 10^4 \cdot 1/T \quad \text{Equação 4.4}$$

O gráfico da teoria do coalescimento obtido com os valores de Cortez (2014), do presente estudo e da referência mencionada no capítulo 2.5.2 (Daleo e Wilson, 1998), está mostrado na figura 4.21.

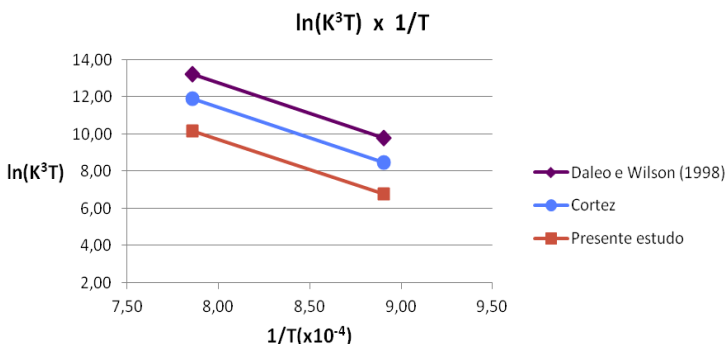


Figura 4.21- Variação do $\ln(K^3T)$ em função do inverso do tempo para o coalescimento ocorrido com a liga GTD-111 durante envelhecimentos simulados.

Embora os resultados sejam semelhantes, na figura 4.21, a previsão para os resultados obtidos por Daleo e Wilson (1998) apresenta um coalescimento mais avançado em comparação aos de Cortez (2014) e aos do presente estudo. Segundo a teoria do coalescimento, no presente estudo o grau de envelhecimento apresentado foi o mais baixo.

Um fator que diferencia os resultados obtidos por Daleo e Wilson (1998) é a microestrutura da liga GTD-111 no início do envelhecimento. Enquanto o presente estudo e o estudo de Cortez (2014) utilizaram o mesmo material, obtido pelo mesmo fornecedor e com tamanho de partículas inicial muito semelhantes ($r_s \sim 0,26 \mu\text{m}$), no estudo de Daleo e Wilson (1998) as partículas de fase γ' apresentavam raio inicial médio (r_s) maior (0,86 μm).

Através destes resultados podem se estabelecer padrões para tratamentos de rejuvenescimento. O nível de envelhecimento pode ser avaliado pela medição da variação do tamanho de partículas, sendo considerado avançado ou não pela comparação com o gráfico obtido.

Observa-se que a constante B da equação 4.2 indica o grau de envelhecimento do material. Quanto maior o valor de B mais avançado é o coalescimento e, portanto, menor será o tempo de serviço até o tratamento de rejuvenescimento.

Como exemplo, a amostra da liga GTD-111 com 38.000 horas de serviço foi analisada quanto ao nível de envelhecimento. Considerou-se seu segundo ciclo, de 16000 horas, como o tempo de envelhecimento.

A temperatura exata atingida pelas pás em serviço não é conhecida. Sabe-se apenas, segundo informações dos operadores da turbina de onde a pá foi extraída, que pode atingir 900°C.

Sendo assim, na primeira análise foi calculado o valor de K, a equação da teoria do coalescimento e o gráfico de $\ln(K^3T)$ vs $1/T$ baseados na temperatura de operação de 900°C. De modo comparativo aos dados do presente estudo e de Cortez (2014), foi possível avaliar o nível de envelhecimento ocorrido, conforme mostrado na figura 4.22. Nos três casos a liga GTD-111 analisada foi fabricada pela mesma empresa e para o mesmo destino (turbinas a gás da empresa Tractebel Energia SA), possuindo também o mesmo r_s .

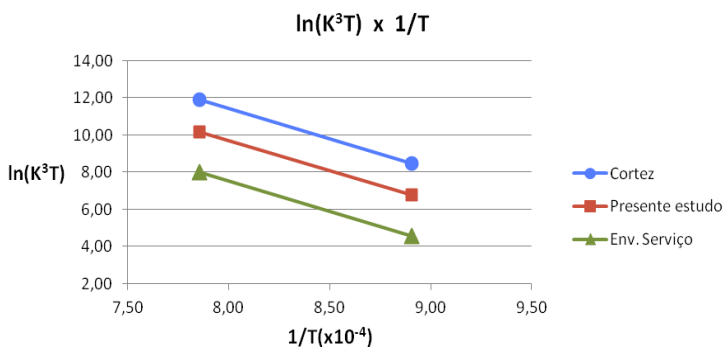


Figura 4.22- Variação do $\ln(K^3T)$ em função do inverso do tempo para o coalescimento ocorrido com a liga GTD-111 durante envelhecimento em serviço (considerando-se a temperatura de serviço de 900°C).

Percebe-se que o coalescimento previsto para a temperatura de 900°C está abaixo do coalescimento previsto nos estudos discutidos anteriormente ($B = 33,67$). Isto sugere que o nível de envelhecimento não está compatível com esta temperatura admitida e que, muito provavelmente, as pás atingiram temperaturas inferiores.

Refazendo-se os cálculos para a equação da teoria do coalescimento admitindo-se uma temperatura de 800°C, obteve-se o resultado mostrado na figura 4.23, onde o valor de B calculado foi de 36,18.

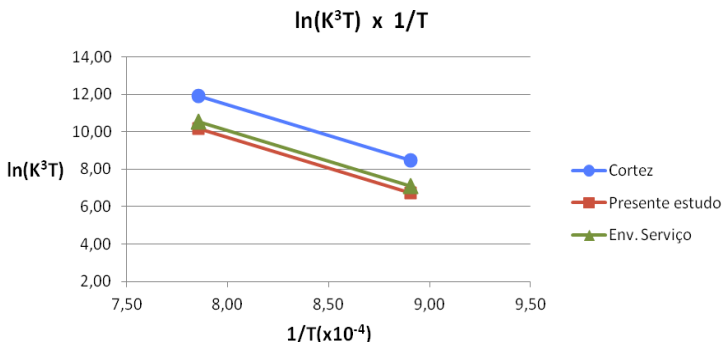


Figura 4.23- Variação do $\ln(K^3T)$ em função do inverso do tempo para o coalescimento ocorrido com a liga GTD-111 durante envelhecimento em serviço (considerando-se a temperatura de serviço de 800°C).

Considerando-se uma temperatura inferior o coalescimento previsto se aproximou dos padrões analisados e permitiu avaliar a temperatura da pá em serviço como sendo próxima a 800°C. Isso é plausível, já que as pás possuem sistema de refrigeração através de canais internos para passagem de ar. Além disso, esta análise permite avaliar o tempo para a realização de tratamento de rejuvenescimento, desde que se conheça o padrão microestrutural considerado como limite para tal tratamento.

Embora, na simulação de envelhecimento não tenham sido aplicadas tensões sobre a peça, como as que ocorrem com as palhetas em serviço, e que aumentam o grau de danos por envelhecimento, a ocorrência de precipitação nos contornos de grãos também foi detectada. A figura 4.24 apresenta a evolução do material (500, 1500 e 2000 horas de envelhecimento) através de micrografias obtidas por microscópio óptico.

Observando-se as imagens da esquerda, percebe-se pouca variação na morfologia ou tamanho das dendritas. Com aumentos maiores (imagens da direita) observam-se aumento na quantidade de precipitados na microestrutura e a tendência de formação de filmes contínuos, observados na amostra com 2000 horas a 1000°C.

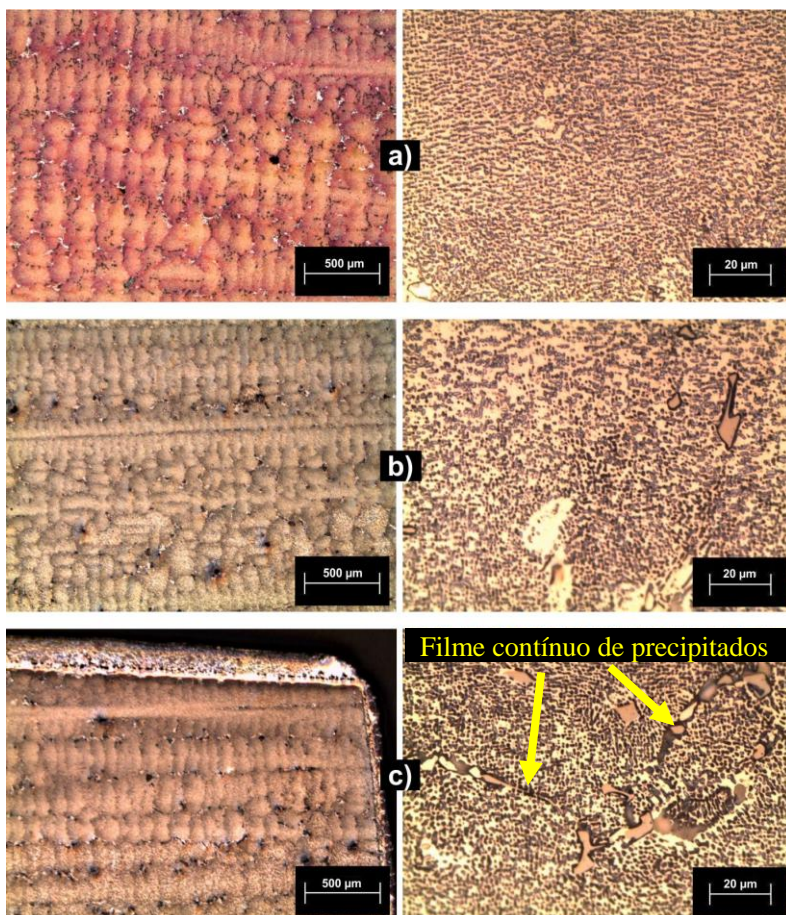


Figura 4.24- Micrografias (MO) da liga GTD-111 envelhecida em laboratório: (a) 500; (b) 1500 e (c) 2000 horas em 1000°C. Esquerda - menor ampliação; Direita - maior ampliação.

Alguns precipitados foram analisados em MEV através de mapas de distribuição elementar (EDS) para confirmação da composição dos mesmos. Nas figuras 4.25 e 4.26 estão mostradas respectivamente micrografias de região rica em precipitados e um mapa da distribuição elementar da amostra envelhecida por 250 horas.

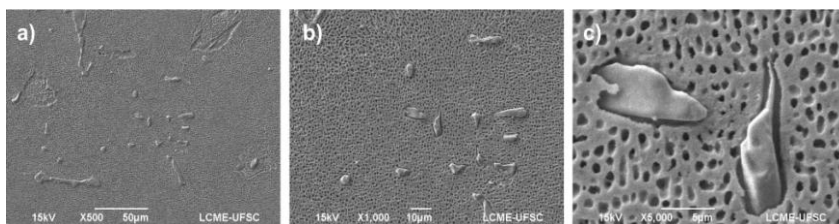


Figura 4.25 - Micrografias da liga GTD-111 com 250 horas em 1000°C.
Imagens da mesma região com ampliações diferentes.

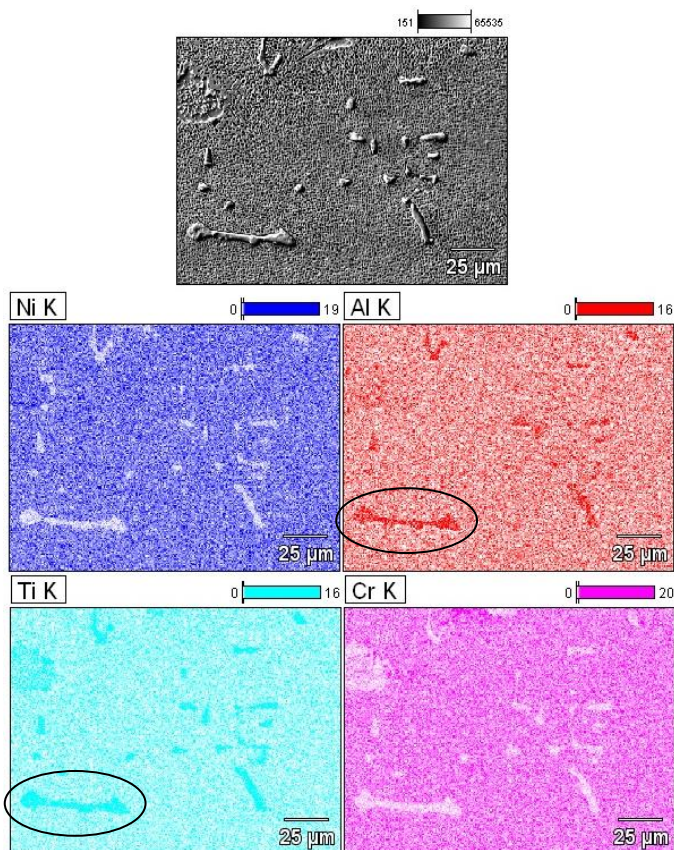


Figura 4.26 Mapa de composição química da liga GTD-111 envelhecida por 250 horas em 1000°C. Carbonetos primários.

As mesmas análises foram realizadas na amostra envelhecida por 1.750 horas a 1.000°C e são mostradas nas figuras 4.27 e 4.28.

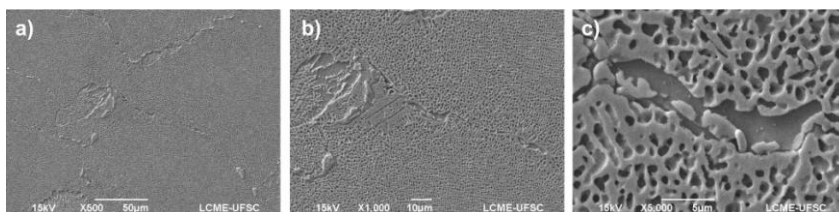


Figura 4.27 - Micrografias da liga GTD-111 com com 1750 horas em 1000°C.
Imagens da mesma região com ampliações diferentes.

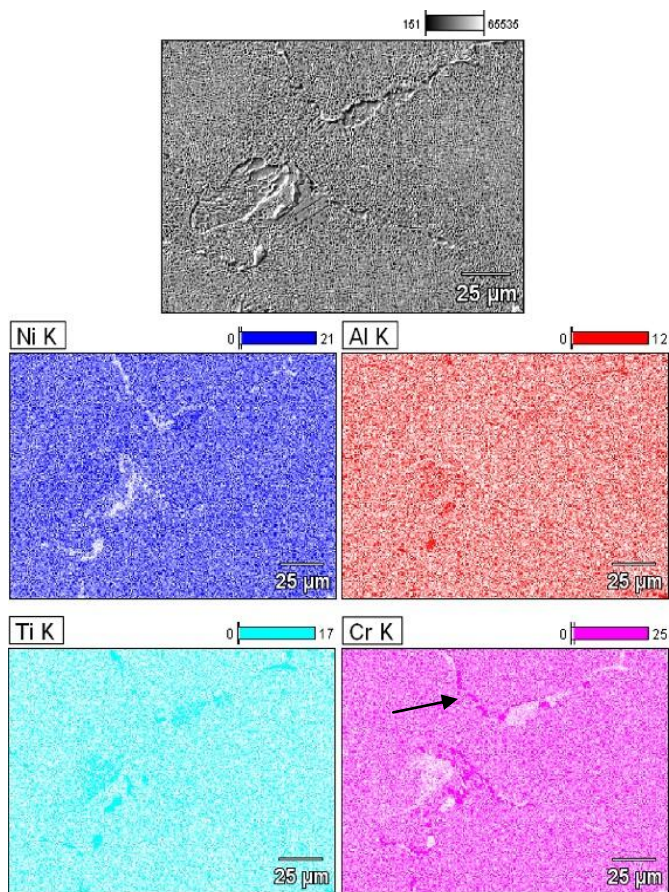


Figura 4.28- Mapa de composição química na região de contorno de grão de amostra envelhecida por 1750 horas em 1000°C.

Através dos mapas da figura 4.26, por serem ricos em Al e Ti, os precipitados puderam ser identificados como sendo carbonetos primários (MC).

Na amostra com 1750 horas de envelhecimento (figura 4.28) foram encontrados carbonetos primários (regiões com concentração de Al e Ti) e carbonetos secundários (concentração de Cr). Pode ser observado o início da formação de filmes de $M_{23}C_6$ nos contornos de grão e nas interfaces dos carbonetos primários MC. Como visto anteriormente, a formação destes filmes de carbonetos nos contornos de grão, juntamente com a perda de coerência da fase γ' , afetam negativamente as propriedades do material em altas temperaturas e podem ser responsáveis pelo surgimento de trincas e futura ruptura da peça em serviço.

A presença dos dois carbonetos também foi identificada através de análise por MET. Neste caso a caracterização das fases foi realizada através dos padrões de difração gerados (figura 4.29). A microestrutura (campo claro) da amostra envelhecida por 750 horas está mostrada na figura 4.29a. O padrão de difração obtido nesta região está mostrado na figura 4.29b. Além disso, através dos pontos de difração de elétrons, três imagens (4.29c, d e e) indicam a região das respectivas fases através do campo escuro.

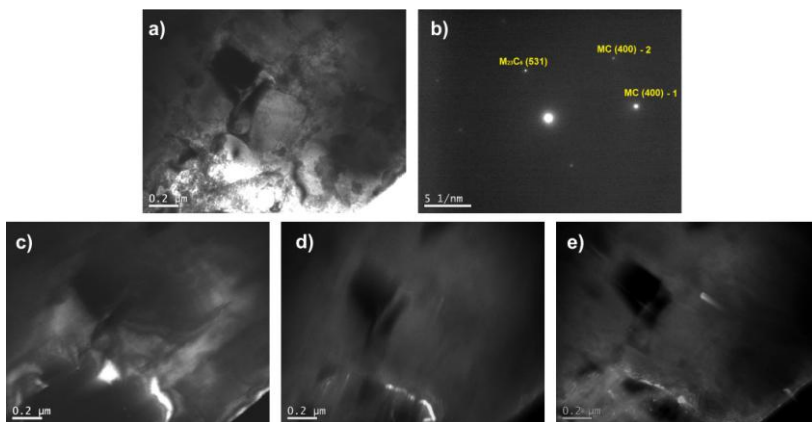


Figura 4.29- Imagens obtidas por MET da amostra envelhecida por 750 horas a 1000°C: a) Campo claro; b) Padrão de difração; c) Campo escuro do plano MC (400) - 1; d) Campo escuro do plano MC (400) - 2; e) Campo escuro do plano $M_{23}C_6$ (531).

As figuras 4.29c e 4.29d foram obtidas a partir de planos da família (400) de carbonetos primários (MC). Já a figura 4.29e representa a difração do plano (531) de carbonetos secundários ($M_{23}C_6$), mostrando o início de sua precipitação próxima aos carbonetos primários.

4.3 REJUVENESCIMENTO

4.3.1- Liga IN-738 envelhecida em serviço e rejuvenescida

Os tratamentos de rejuvenescimento realizados em amostras da liga IN-738 envelhecida em serviço por 11000 horas foram, primeiramente, analisados por microscopia óptica. As figuras 4.30 a 4.34 mostram as micrografias de cada etapa para todos os 5 tratamentos realizados.

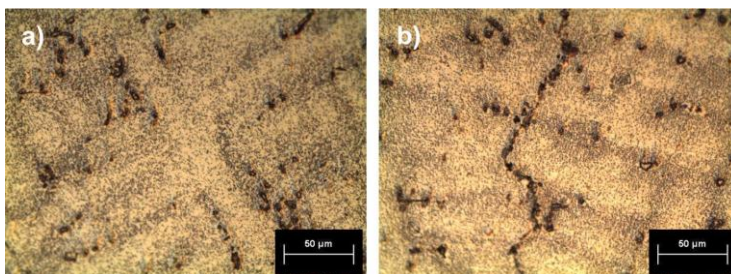


Figura 4.30- Micrografias (MO) da liga IN-738 durante tratamento TR1: a) Solubilização a 1125°C por 2 h; b) Reprecipitação a 845°C por 24 h.

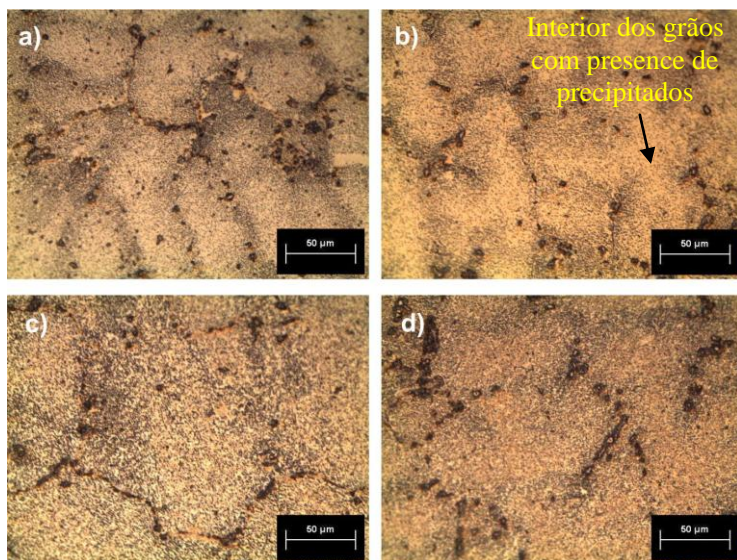


Figura 4.31- Micrografias (MO) da liga IN-738 durante tratamento TR2: a) Solubilização 1 (1125°C); b) Solubilização 2 (1125°C); c) Pré-precipitação (1055°C); d) Reprecipitação (845°C).

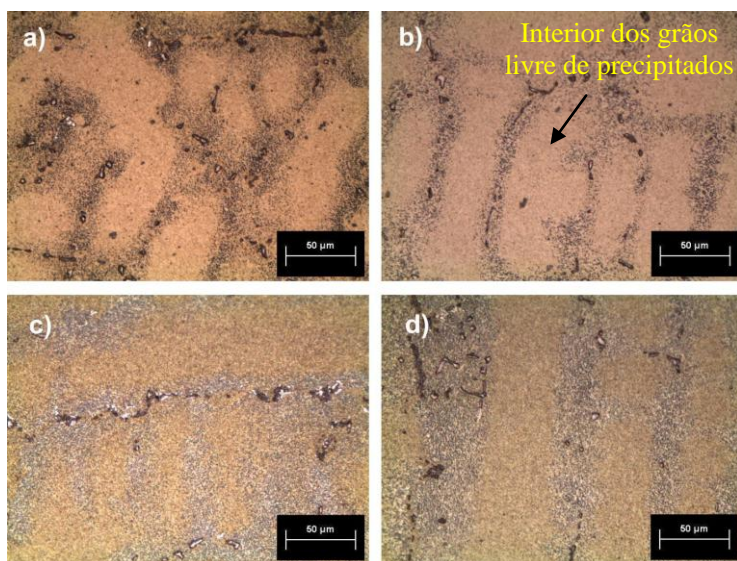


Figura 4.32- Micrografias (MO) da liga IN-738 durante tratamento TR3: a) Solubilização 1 (1150°C); b) Solubilização 2 (1150°C); c) Pré-precipitação (1055°C); d) Reprecipitação (845°C).

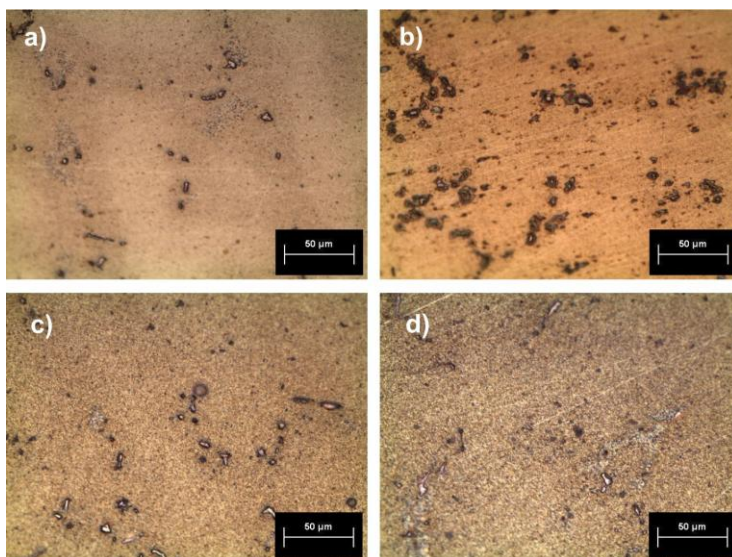


Figura 4.33- Micrografias (MO) da liga IN-738 durante tratamento TR4: a) Solubilização 1 (1175°C); b) Solubilização 2 (1175°C); c) Pré-precipitação (1055°C); d) Reprecipitação (845°C).

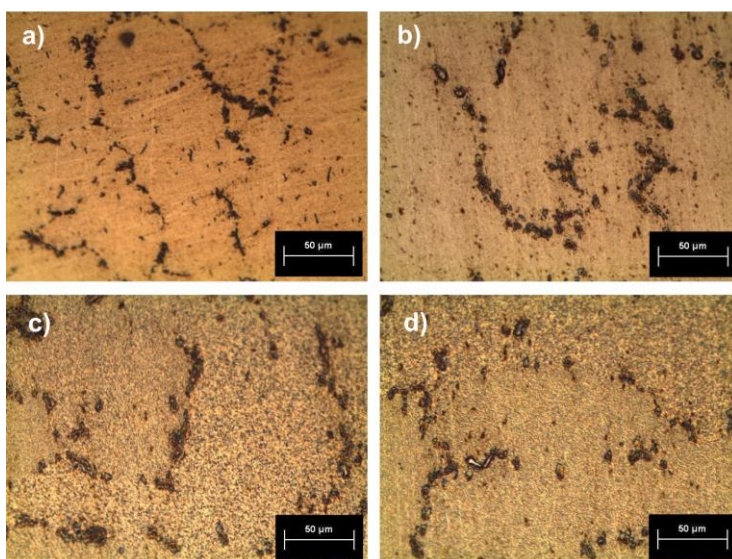


Figura 4.34- Micrografias (MO) da liga IN-738 durante tratamento TR5: a) Solubilização 1 (1190°C); b) Solubilização 2 (1190°C); c) Pré-precipitação (1055°C); d) Reprecipitação (845°C).

A morfologia e tamanho dos grãos dendríticos apresentaram-se semelhantes durante e após todos os tratamentos. A temperatura de solubilização dos tratamentos TR1 e TR2 (1125°C) não dissolveu completamente as partículas de fase γ' presentes no interior dos grãos. Nas imagens obtidas por microscópio óptico é possível observar precipitados não dissolvidos no interior dos grãos, diferente das imagens dos tratamentos com temperaturas de solubilização mais elevadas (1150, 1175 e 1190°C), onde não há segunda fase no interior dos grãos.

A diferença entre a dissolução na região de CG e no interior do grão pode ser observada na figura 4.35, onde a amostra submetida ao tratamento TR3 foi analisada após a segunda solubilização.

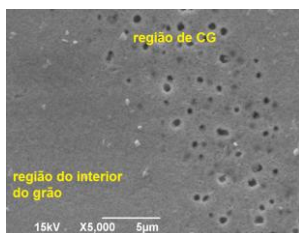


Figura 4.35- Micrografia (MEV) da região intermediária entre CG e interior do grão de amostra solubilizada (TR3).

A figura 4.35 mostra a não dissolução da fase γ' em regiões do contorno de grão. Este efeito ocorreu em todas as amostras e a análise comparativa da solubilização foi realizada apenas no interior dos grãos.

Através da análise do interior dos grãos dendríticos por MEV, mostrada nas figuras 4.36 a 4.40, verificou-se a solubilização apenas parcial na temperatura de 1125°C. A cinética de variação microestrutural pode ser observada ao longo de cada etapa dos tratamentos (solubilização, pré-precipitação e reprecipitação).

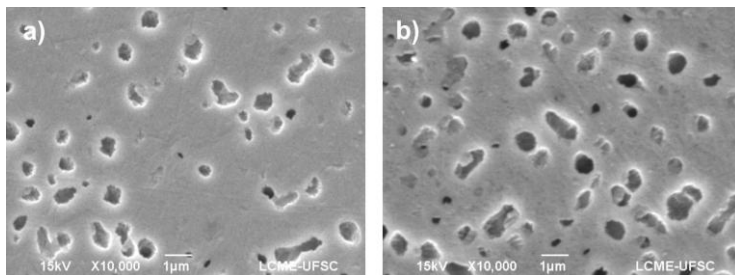


Figura 4.36- Micrografias (MEV) da liga IN-738 submetida ao tratamento TR1: a) Solubilização a 1125°C por 2 h; b) Reprecipitação a 845°C por 24 h.

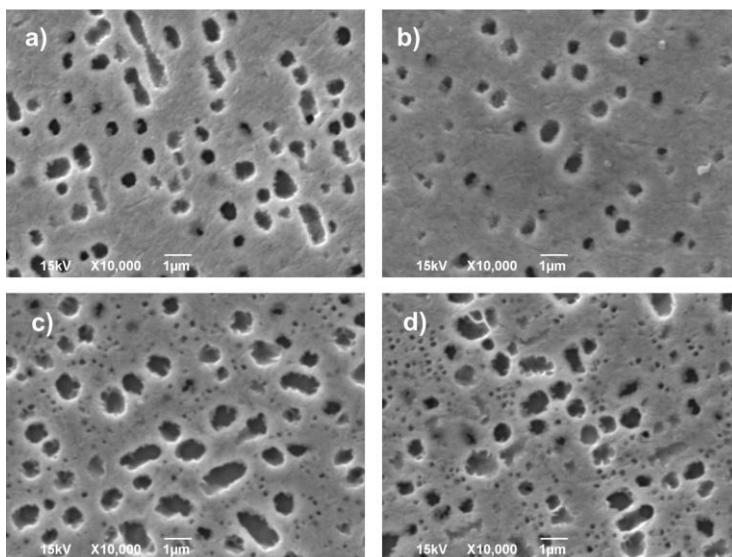


Figura 4.37- Micrografias (MEV) da liga IN-738 submetida ao tratamento TR2: a) Solubilização 1 (1125°C); b) Solubilização 2 (1125°C); c) Pré-precipitação (1055°C); d) Reprecipitação (845°C).

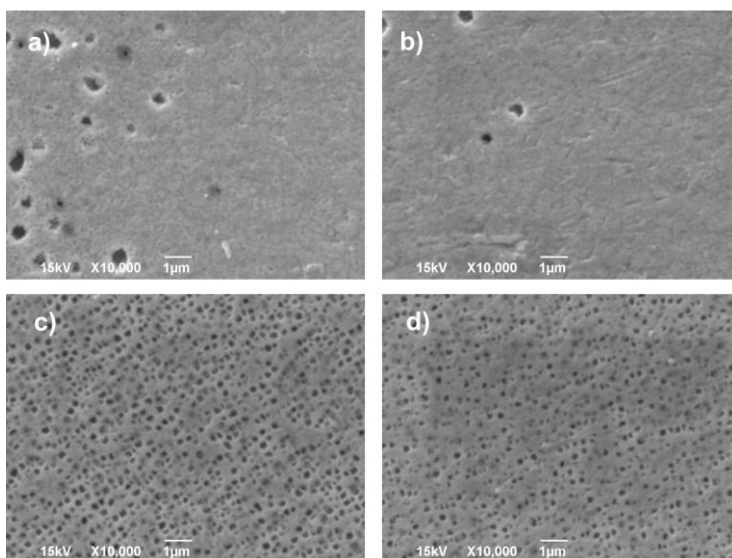


Figura 4.38- Micrografias (MEV) da liga IN-738 submetida ao tratamento TR3: a) Solubilização 1 (1150°C); b) Solubilização 2 (1150°C); c) Pré-precipitação (1055°C); d) Reprecipitação (845°C).

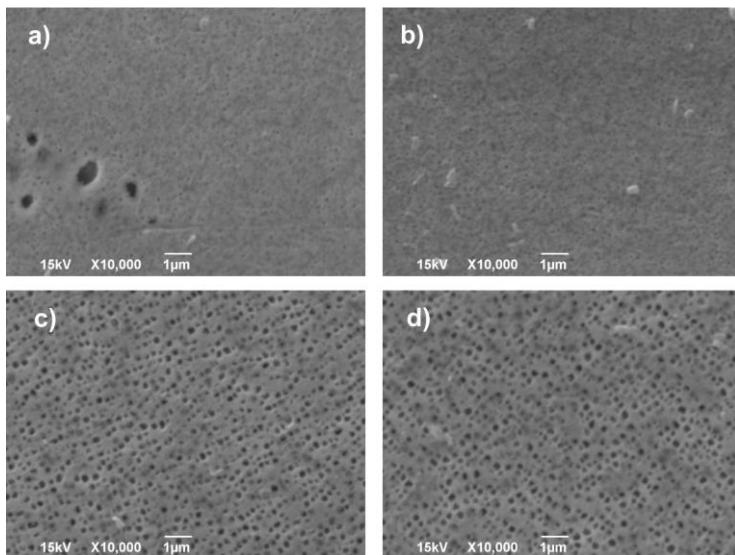


Figura 4.39- Micrografias (MEV) da liga IN-738 submetida ao tratamento TR4: a) Solubilização 1 (1175°C); b) Solubilização 2 (1175°C); c) Pré-precipitação (1055°C); d) Reprecipitação (845°C).

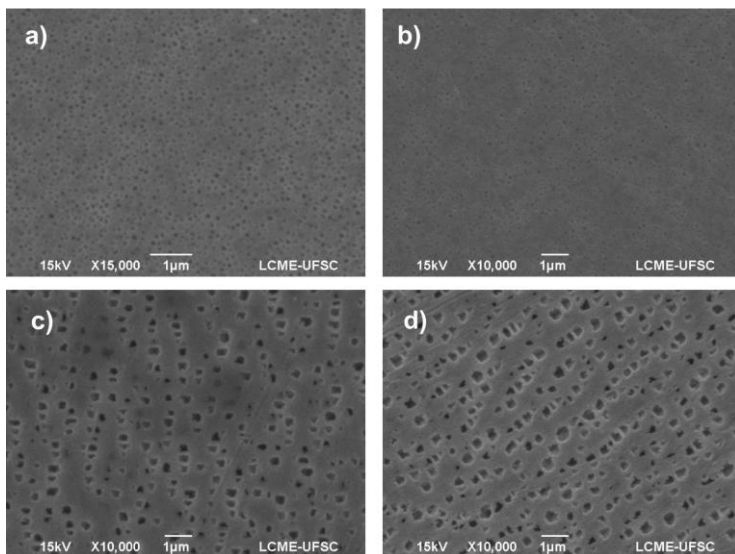


Figura 4.40- Micrografias (MEV) da liga IN-738 submetida ao tratamento TR5: a) Solubilização 1 (1190°C); b) Solubilização 2 (1190°C); c) Pré-precipitação (1055°C); d) Reprecipitação (845°C).

Os tratamentos TR1 e TR2 não apresentaram solubilização total e a microestrutura final apresentou partículas grosseiras remanescentes. Após o tratamento TR1 não foi observada precipitação de novas partículas. No tratamento TR2, a segunda etapa de solubilização aumentou o grau de solubilização e a etapa de pré-precipitação nucleou novas partículas. A microestrutura final obtida foi bimodal. No tratamento TR3 também observaram-se partículas não dissolvidas (figura 4.38 a e b) mas em menor quantidade e em poucas regiões.

Nos tratamentos de pré-precipitação nota-se o início da precipitação das partículas. Após re-precipitação os tratamentos TR3 e TR4 apresentaram fase γ' com estrutura refinada e esférica. O tratamento TR5 apresentou uma morfologia cubóide para a fase γ' (figura 4.40), indicando recuperação da coerência entre esta fase e a matriz γ .

O tamanho médio das partículas da fase γ' , seu percentual por área e os valores de dureza Vickers medidos são mostrados na tabela 4.6 e nas figuras 4.41 a 4.43. Para os tratamentos com distribuição bimodal os resultados foram divididos em partículas grosseiras (pg) e partículas finas (pf).

Tabela 4.6- Resultados da liga IN-738 durante tratamentos de rejuvenescimento.

Tratamento	Etapa		Tamanho (μm^2)		Fração por área (%)		Dureza Vickers (HV)	
			Média	IC*	Média	IC*	Média	IC*
TR1	Solubilização		0,146	$\pm 0,026$	8,2	$\pm 1,5$	363	± 6
	Reprecipitação		0,231	$\pm 0,028$	16,8	$\pm 3,4$	441	± 16
TR2	Solubilização 1		0,168	$\pm 0,039$	11,7	$\pm 3,7$	386	± 7
	Solubilização 2		0,139	$\pm 0,026$	7,7	$\pm 1,3$	398	± 4
	Pré-precipitação	pf	0,031	$\pm 0,003$	4,0	$\pm 1,7$	366	± 9
		pg	0,476	$\pm 0,030$	20,1	$\pm 3,7$		
	Reprecipitação	pf	0,038	$\pm 0,002$	6,9	$\pm 3,7$	406	± 6
		pg	0,405	$\pm 0,100$	18,0	$\pm 1,7$		
TR3	Solubilização 1		-	-	-	-	414	± 3
	Solubilização 2		-	-	-	-	425	± 9
	Pré-precipitação		0,036	$\pm 0,003$	22,2	$\pm 1,7$	406	± 8
	Reprecipitação		0,026	$\pm 0,002$	13,5	$\pm 1,6$	400	± 7
TR4	Solubilização 1		-	-	-	-	381	± 7
	Solubilização 2		-	-	-	-	390	± 7
	Pré-precipitação		0,034	$\pm 0,001$	22,3	$\pm 0,3$	405	± 9
	Reprecipitação		0,037	$\pm 0,002$	22,2	$\pm 0,9$	426	± 4
TR5	Solubilização 1		-	-	-	-	428	± 10
	Solubilização 2		-	-	-	-	403	± 4
	Pré-precipitação		0,050	$\pm 0,004$	12,5	$\pm 1,3$	417	± 10
	Reprecipitação		0,047	$\pm 0,003$	12,3	$\pm 0,7$	435	± 7

*Intervalo de confiança de 95%

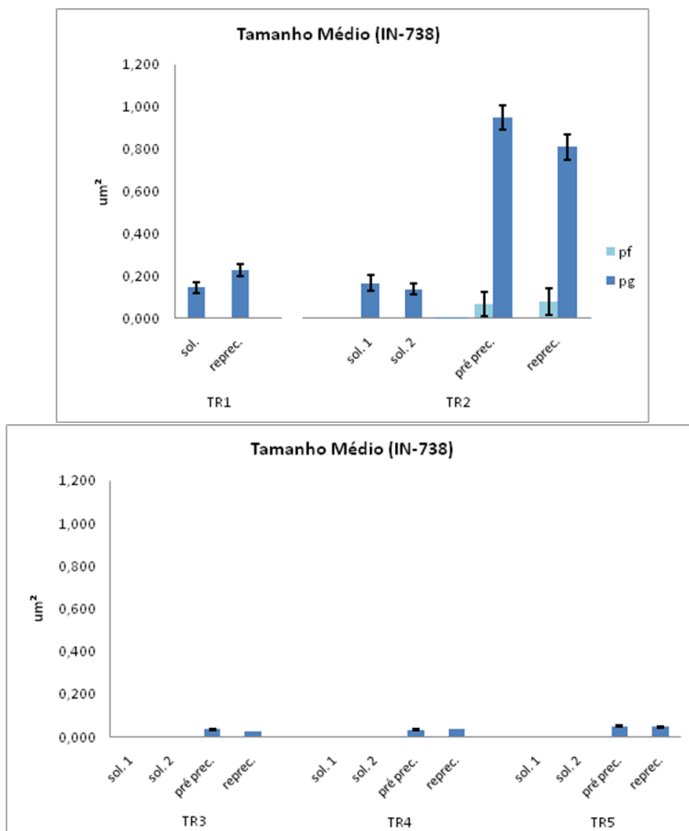


Figura 4.41- Variação do tamanho médio de partículas γ' durante tratamentos de rejuvenescimento da liga IN-738.

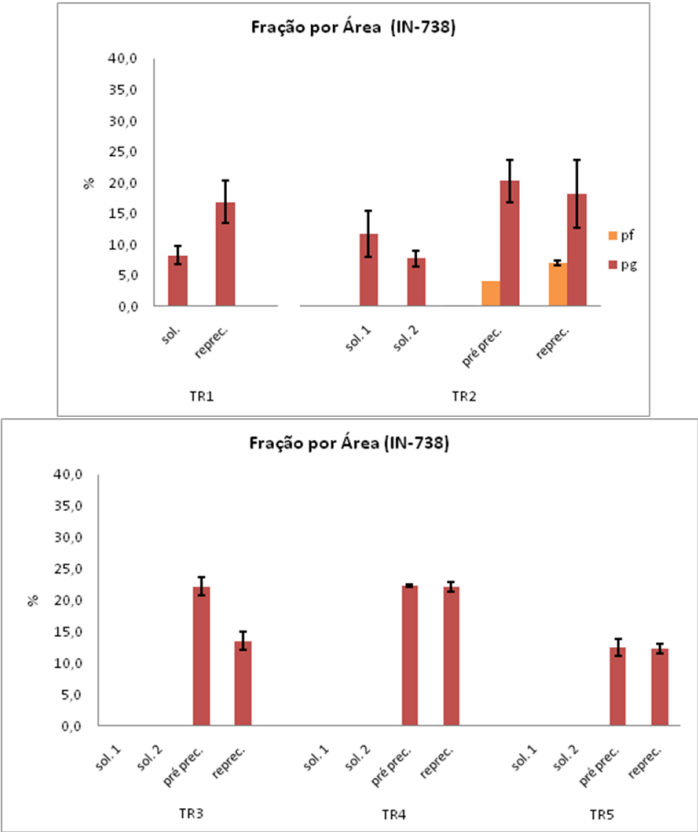


Figura 4.42- Variação da fração de partículas γ' por área durante tratamentos de rejuvenescimento da liga IN-738.

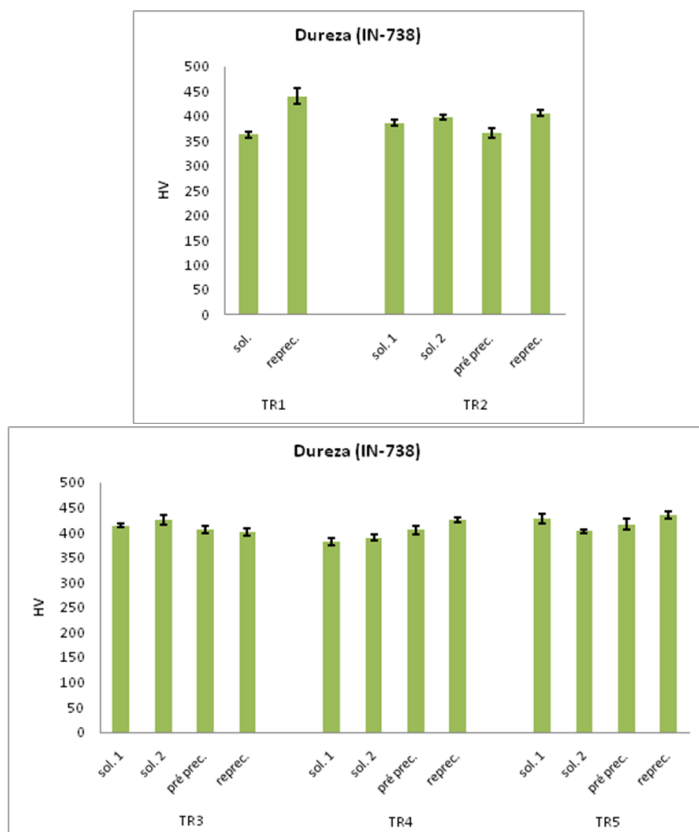


Figura 4.43- Variação da dureza durante tratamentos de rejuvenescimento da liga IN-738.

Para todos os tratamentos a dureza medida ao final foi recuperada. Porém a presença de partículas grosseiras e incoerentes remanescentes nos tratamentos TR1 e TR2 são prejudiciais às propriedades mecânicas do material, pois tenderão a coalescer mais rapidamente em serviço do que as partículas coerentes. Para eliminar este efeito maiores temperaturas de solubilização são indicadas, como nos tratamentos TR3, TR4 e TR5.

A microestrutura refinada e totalmente reprecipitada no interior dos grãos dos tratamentos TR3 e TR4 conferiram boas recuperação da dureza do material. No entanto, mesmo com tamanho final médio de partículas um pouco superior, o tratamento TR5 apresentou valores superiores de dureza e maior coerência entre a fase γ' e a matriz γ .

Um mapa de composição química realizado na amostra submetida ao tratamento TR5 é mostrado na figura 4.44. Nele observa-se a presença de precipitados ricos em Cr no contorno de grão, ou seja, carboneto secundário ($M_{23}C_6$). Isto mostra que os carbonetos secundários não foram dissolvidos durante os tratamentos de rejuvenescimento. Este fato limita a quantidade de tratamentos das pás de turbinas e por isso cada tratamento realizado propicia menor tempo de vida subsequente.

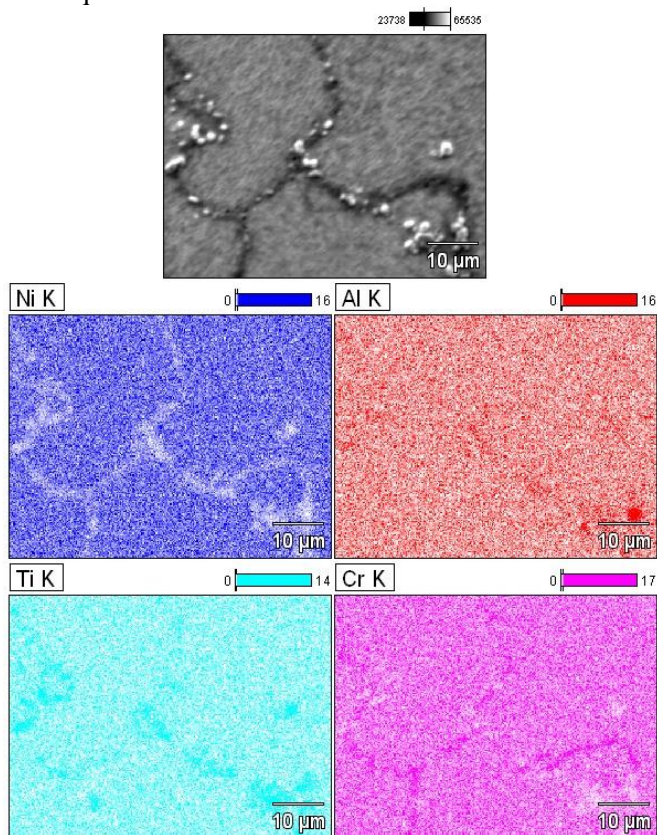


Figura 4.44- Mapa de composição química da liga IN-738 submetida ao tratamento de rejuvenescimento TR5.

4.3.2- Liga GTD-111 envelhecida em laboratório e rejuvenescida

Tratamentos de rejuvenescimento também foram realizados na liga GTD-111, porém na amostra envelhecida em laboratório por 2000

horas em 1000°C. As microestruturas obtidas por microscopia óptica de cada etapa dos três tratamentos realizados (TR6, TR7 e TR8) são mostradas na figura 4.45.

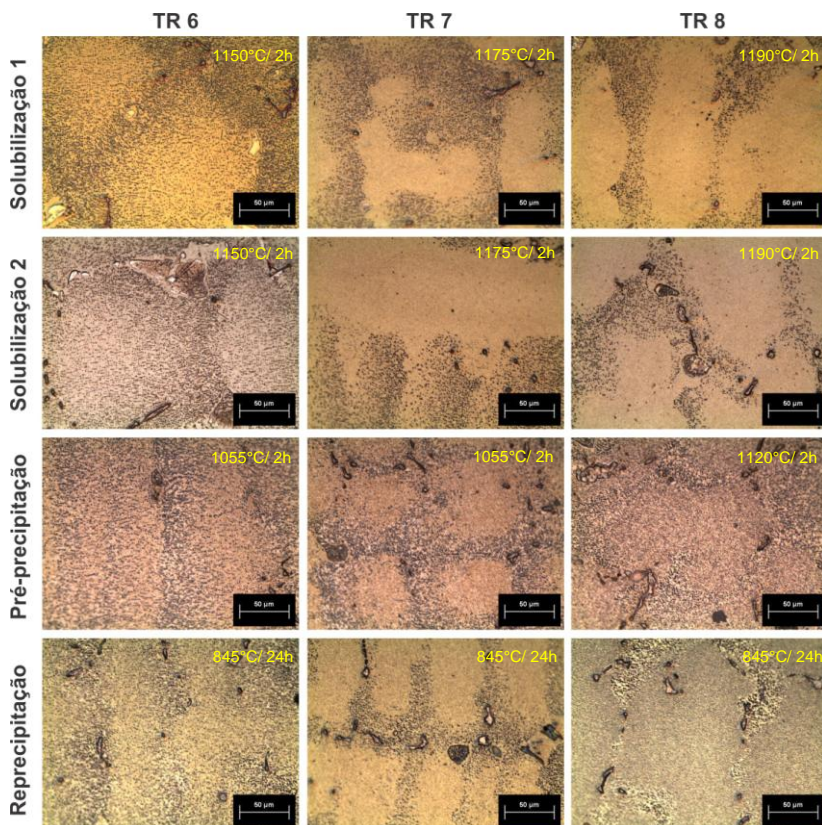


Figura 4.45- Micrografias (MO) da liga GTD-111 submetida a tratamentos de rejuvenescimento.

Nota-se no tratamento TR6, que durante a etapa de solubilização (1150°C), não houve total dissolução da fase γ' no interior dos grãos. Nos tratamentos TR7 e TR8 observa-se a solubilização (aspecto liso e homogêneo do núcleo dos grãos). Nas etapas de pré-precipitação observa-se a segunda fase finamente dispersa no interior dos grãos em todos os três tratamentos. A microestrutura final observada por microscópio óptico (após etapa de reprecipitação) mostra uma fina dispersão de partículas γ' assim como na etapa de pré-precipitação.

Para uma análise mais detalhada da fase γ' foi utilizada microscopia eletrônica de varredura. Micrografias em cada etapa dos três tratamentos são mostradas nas figuras 4.46 a 4.48.

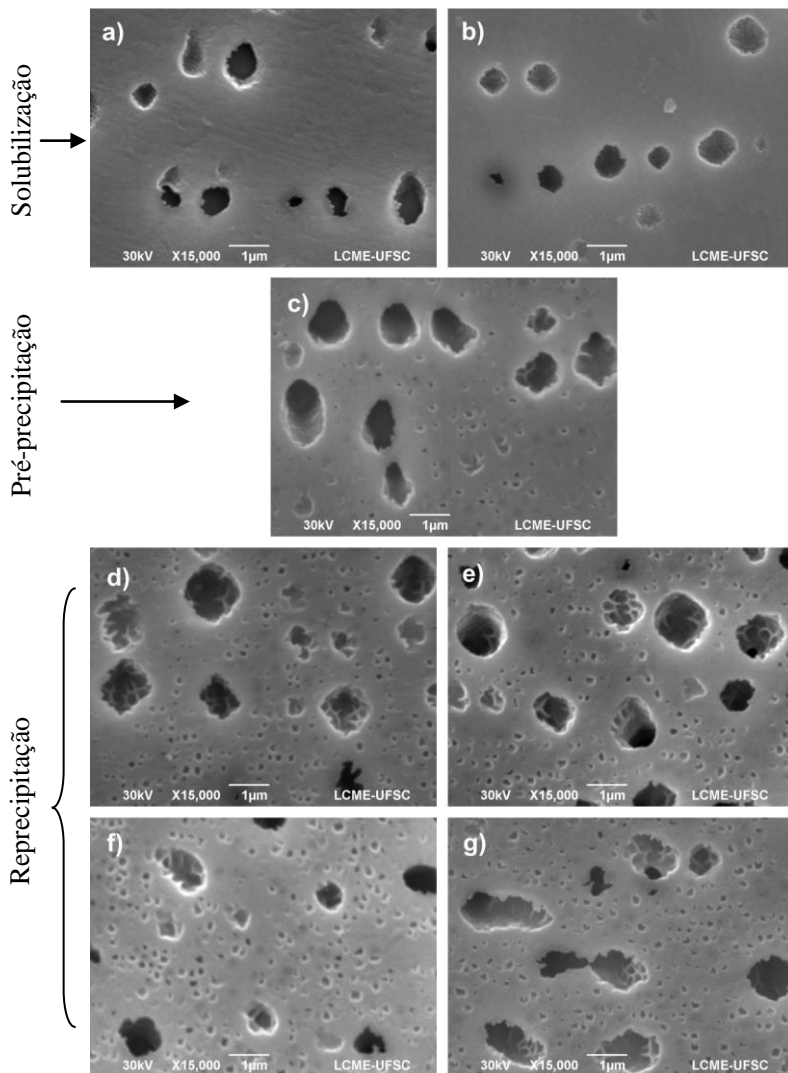


Figura 4.46- Micrografias da liga GTD-111 durante tratamento de rejuvenescimento TR6: a) solubilização 1 (1150°C); b) solubilização 2 (1150°C); c) pré-precipitação (1055°C); d) 2 h de reprecipitação; e) 6 h; f) 12 h; g) reprecipitação completa (24 h).

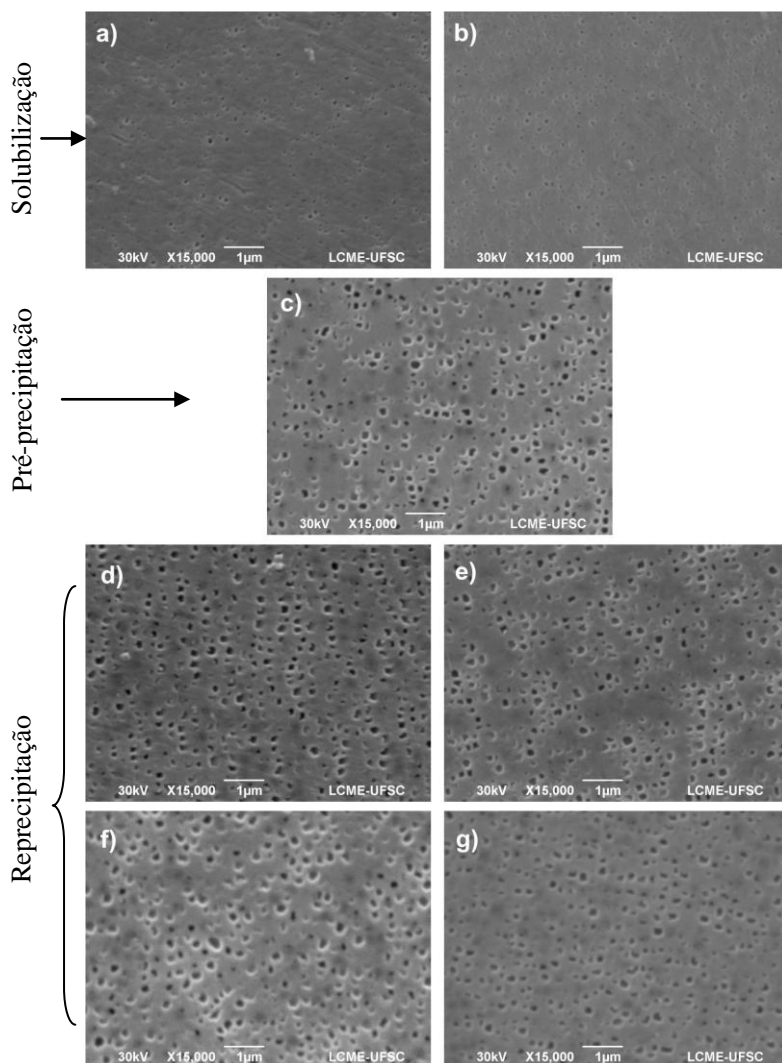


Figura 4.47- Micrografias da liga GTD-111 durante tratamento de rejuvenescimento TR7: a) solubilização 1 (1175°C); b) solubilização 2 (1175°C); c) pré-precipitação (1055°C); d) 2 h de reprecipitação; e) 6 h; f) 12 h; g) reprecipitação completa (24 h).

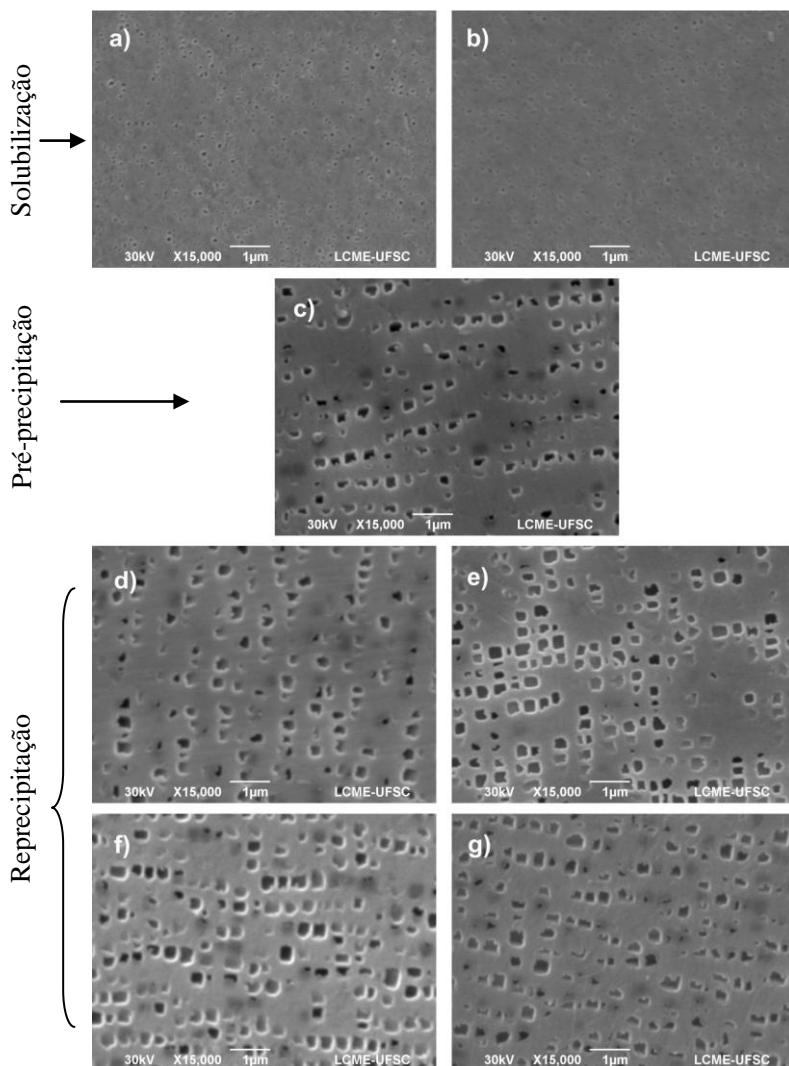


Figura 4.48- Micrografias da liga GTD-111 durante tratamento de rejuvenescimento TR8: a) solubilização 1 (1190°C); b) solubilização 2 (1190°C); c) pré-precipitação (1120°C); d) 2 h de reprecipitação; e) 6 h; f) 12 h; g) reprecipitação completa (24 h).

A amostra submetida ao tratamento TR6 (com solubilização a 1.150°C) não apresentou dissolução total das partículas γ' nas etapas de

solubilização (figura 4.46). Ao fim do tratamento apresentou uma distribuição bimodal de partículas γ' no interior dos grãos, ou seja, nota-se uma distribuição com partículas grosseiras e muito finas. As partículas não solubilizadas permanecem, e, portanto, crescem durante as outras etapas do tratamento térmico. Esta microestrutura indica que a temperatura de solubilização foi baixa.

Na figura 4.47, devido a maior temperatura utilizada na solubilização do tratamento TR7 (1175°C), nota-se efeito diferente na dissolução das partículas de segunda fase.

Após a etapa de solubilização a 1175°C (figura 4.47b), as partículas de γ' foram totalmente dissolvidas. Isto conferiu uma distribuição homogênea ao fim de todo o tratamento. Na etapa de pré-precipitação (figura 4.47c) iniciou-se a reprecipitação das partículas. Após esta etapa e ao longo de toda a etapa de reprecipitação, as partículas resultantes se apresentaram esféricas e muito finas.

No tratamento TR8, após a etapa de pré-precipitação, o início da reprecipitação foi mais avançado que nos tratamentos TR6 e TR7. Ao fim de todo o tratamento a forma dos precipitados é cubóide, indicando recuperação da coerência entre γ' e a matriz. Este fato se deve ao efeito da temperatura de pré-precipitação. No tratamento TR7 utilizou-se 1055°C, enquanto que no tratamento TR8 utilizou-se 1120°C. Esta maior temperatura durante a pré-precipitação em amostras totalmente solubilizadas favoreceu a precipitação subsequente, onde a microestrutura obtida foi a desejada (precipitados coerentes).

Os resultados do tamanho de partículas γ' , do percentual de fase γ' por área e da dureza do material em cada etapa dos tratamentos de rejuvenescimento são mostrados na tabela 4.7 e nas figuras 4.49 a 4.51. Novamente, para os tratamentos com distribuição bimodal os resultados foram divididos em partículas grosseiras (pg) e partículas finas (pf).

Na etapa de pré-precipitação do tratamento TR6, a microestrutura apresentou fase γ' altamente coalescida, ou seja, as partículas não dissolvidas na solubilização continuaram crescendo e coalescendo. Por este motivo os maiores valores de tamanho de partículas e de percentual de fase foram encontrados.

Tabela 4.7- Resultados da liga GTD-111 durante tratamentos de rejuvenescimento.

Tratamento	Etapa		Tamanho (μm^2)		Fração por área (%)		Dureza Vickers (HV)	
			Média	IC*	Média	IC*	Média	IC*
TR6	Solubilização 1		0,367	$\pm 0,024$	8,0	$\pm 2,0$	441	± 13
	Solubilização 2		0,348	$\pm 0,026$	8,8	$\pm 2,7$	453	± 5
	Pré-precipitação	pf	0,025	$\pm 0,003$	1,6	$\pm 0,6$	363	± 8
		pg	1,052	$\pm 0,180$	30,9	$\pm 5,9$		
	Reprecipitação 2h	pf	0,011	$\pm 0,001$	5,6	$\pm 0,6$	449	± 4
		pg	0,521	$\pm 0,092$	10,9	$\pm 2,9$		
	Reprecipitação 6h	pf	0,016	$\pm 0,001$	7,1	$\pm 0,1$	453	± 12
		pg	0,504	$\pm 0,124$	11,3	$\pm 1,4$		
	Reprecipitação 12h	pf	0,016	$\pm 0,002$	7,9	$\pm 0,7$	428	± 12
		pg	0,533	$\pm 0,108$	10,4	$\pm 2,7$		
	Reprecipitação 24h	pf	0,021	$\pm 0,002$	5,2	$\pm 0,7$	413	± 6
		pg	0,763	$\pm 0,164$	13,4	$\pm 2,4$		
TR7	Solubilização 1		0,005	$\pm 0,000$	1,5	$\pm 0,0$	451	± 6
	Solubilização 2		0,005	$\pm 0,000$	1,5	$\pm 0,0$	407	± 8
	Pré-precipitação		0,013	$\pm 0,001$	12,0	$\pm 0,6$	411	± 7
	Reprecipitação 2h		0,013	$\pm 0,001$	11,8	$\pm 1,0$	472	± 13
	Reprecipitação 6h		0,013	$\pm 0,001$	12,1	$\pm 1,1$	461	± 16
	Reprecipitação 12h		0,014	$\pm 0,001$	10,3	$\pm 0,6$	443	± 11
	Reprecipitação 24h		0,014	$\pm 0,001$	11,4	$\pm 1,3$	436	± 4
TR8	Solubilização 1		0,005	$\pm 0,000$	1,5	$\pm 0,0$	452	± 10
	Solubilização 2		0,005	$\pm 0,000$	1,5	$\pm 0,0$	434	± 6
	Pré-precipitação		0,024	$\pm 0,001$	8,2	$\pm 0,8$	416	± 3
	Reprecipitação 2h		0,034	$\pm 0,006$	11,8	$\pm 1,5$	503	± 12
	Reprecipitação 6h		0,032	$\pm 0,002$	13,0	$\pm 1,2$	509	± 16
	Reprecipitação 12h		0,037	$\pm 0,003$	18,0	$\pm 3,6$	474	± 4
	Reprecipitação 24h		0,036	$\pm 0,006$	15,3	$\pm 1,9$	460	± 8

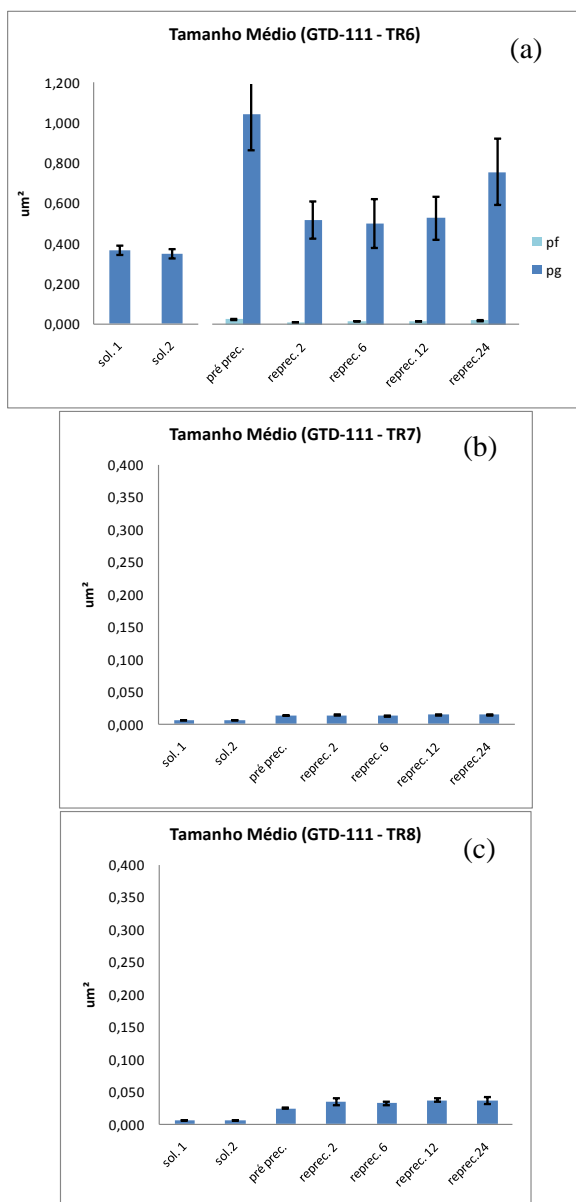


Figura 4.49- Variação do tamanho médio de partículas γ' durante os tratamentos de rejuvenescimento da liga GTD-111: a) TR6; b) TR7; c) TR8.

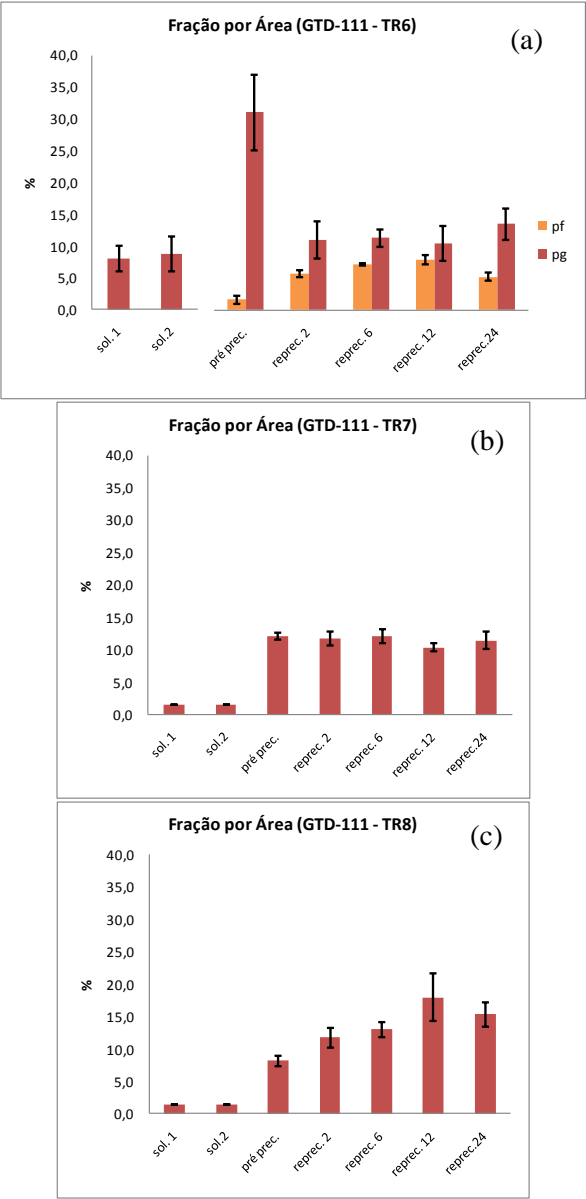


Figura 4.50- Variação da fração de partículas γ' por área durante os tratamentos de rejuvenescimento da liga GTD-111: a) TR6; b) TR7; c) TR8.

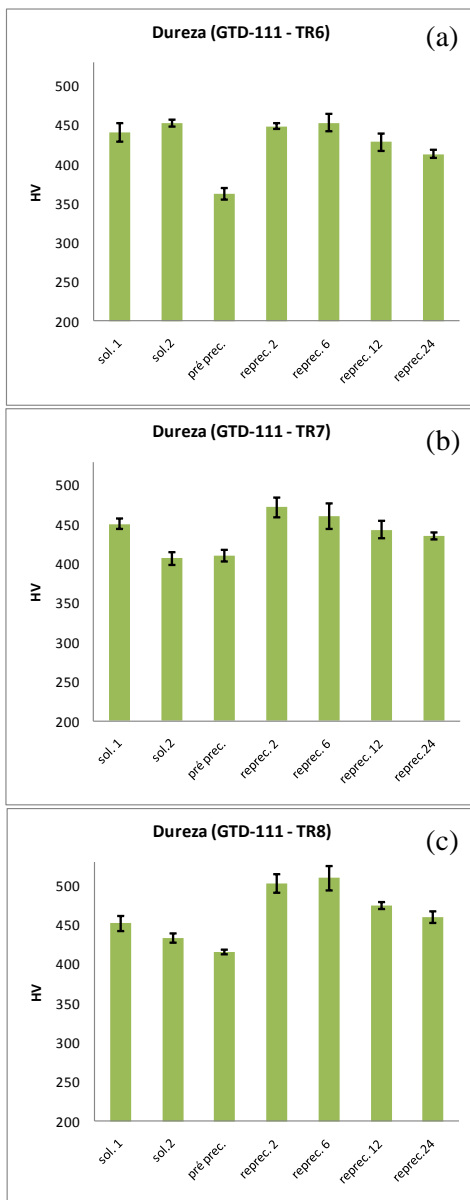


Figura 4.51- Variação da dureza durante os tratamentos de rejuvenescimento da liga GTD-111: a) TR6; b) TR7; c) TR8.

Em todos os tratamentos, logo após a solubilização a dissolução das partículas coalescidas e grosseiras propiciou a recuperação da dureza do material (endurecimento por solução sólida). Após a pré-precipitação (início da precipitação da fase γ'), maiores valores de dureza foram obtidos devido ao efeito do endurecimento por precipitação. Ao longo dos tratamentos nota-se que com o tempo de reprecipitação a dureza diminui. Isto ocorre devido ao efeito do aumento do tamanho médio das partículas. Ao final de todos os tratamentos a dureza final foi restaurada, em comparação ao material na condição “novo”.

Wangyao et al (2006), utilizando tratamentos semelhantes (temperaturas de solubilização de 1125, 1150 e 1175°C) em amostras obtidas em serviço, mas com apenas uma etapa de solubilização, obtiveram partículas com distribuição bimodal para todas as temperaturas utilizadas. Os valores obtidos por Wangyao et al (2006) para o tamanho de partículas reprecipitadas (mais refinadas) foram cerca de 8x superiores aos valores obtidos nos tratamentos TR6 e TR7, vistos na figura 4.49. Isto se deve ao efeito da segunda etapa de solubilização utilizada no presente estudo, que gerou uma microestrutura mais fina e com distribuição homogênea (com dissolução total nas temperaturas de 1.175 e 1.190°C).

Para os 3 tratamentos o tamanho médio das partículas reprecipitadas foi bem inferior ao material na condição novo (cerca de 10x), ou seja, foi possível a redução do tamanho médio das partículas de segunda fase. Somente as partículas não dissolvidas apresentaram tamanho médio superior (TR6 pg).

Entre os 3 tratamentos, o tratamento TR7 apresentou microestrutura mais refinada, no entanto, o material submetido ao tratamento TR8 apresentou uma melhor recuperação da dureza (devido a coerência entre γ e γ'), como pode ser observado nos resultados da figura 4.51.

Nota-se que para todos os tratamentos a microdureza foi recuperada e que o tratamento TR8, que gerou uma microestrutura com γ' coerente com a matriz apresentou os maiores valores.

Embora, a solubilização a 1.150°C tenha apresentado aumento nos valores de microdureza, sua microestrutura apresentou partículas grosseiras após reprecipitação, o que pode propiciar surgimento de vazios e início de trincas na peça.

A identificação das fases presentes na liga GTD-111 ao longo das etapas do rejuvenescimento foi realizada por MET. Na figura 4.52 é mostrada a análise realizada na amostra após a segunda etapa de

solubilização do tratamento TR7 (1175°C/ 2 h). Nela está apresentado o campo claro, a difração de elétrons e imagens de campo escuro da amostra.

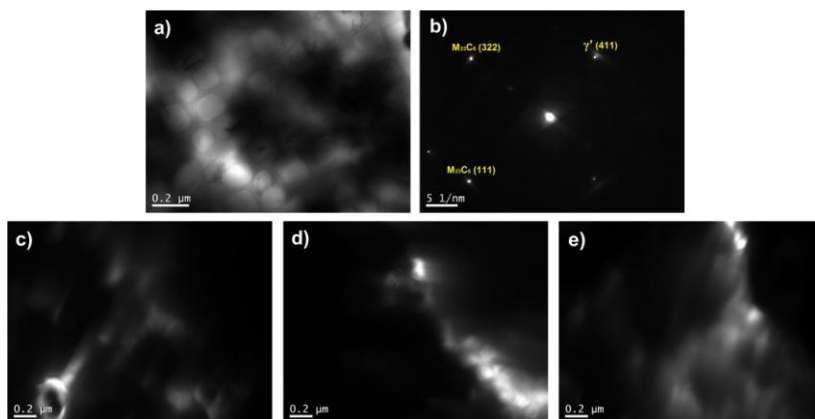


Figura 4.52- Imagens obtidas por MET da liga GTD-111 após solubilização 2 do tratamento TR7: a) Campo claro; b) Padrão de difração; c) Campo escuro do plano (322) de $M_{23}C_6$; d) Campo escuro do plano (111) de $M_{23}C_6$; e) Campo escuro do plano (411) da fase γ' .

Através do padrão de difração (figura 4.52b) foram identificados os planos das fases presentes na região mostrada na figura 4.52a. Foi identificada a presença da fase γ' (indicando que a região analisada é próxima ao contorno de grão, já que a fase γ' foi totalmente dissolvida no interior dos grãos) e de carbonetos secundários ($M_{23}C_6$). A presença remanescente de carbonetos secundários indica a dificuldade na dissolução deste constituinte reduzindo-se o aumento de vida após cada tratamento. As figuras 4.52c e d mostram os campos escuros de carbonetos $M_{23}C_6$ obtidos a partir dos planos (322) e (111), respectivamente. Já a figura 4.52e mostra o campo escuro da fase γ' obtido a partir do plano (411).

Além da fase γ' , não dissolvida próxima ao contorno de grão, e de carbonetos secundários, a presença de fase η também foi verificada em amostra submetida às etapas de solubilização do tratamento TR8. A figura 4.53 mostra o campo claro, a difração de elétrons e imagens de campo escuro de uma região da amostra após segunda etapa de solubilização.

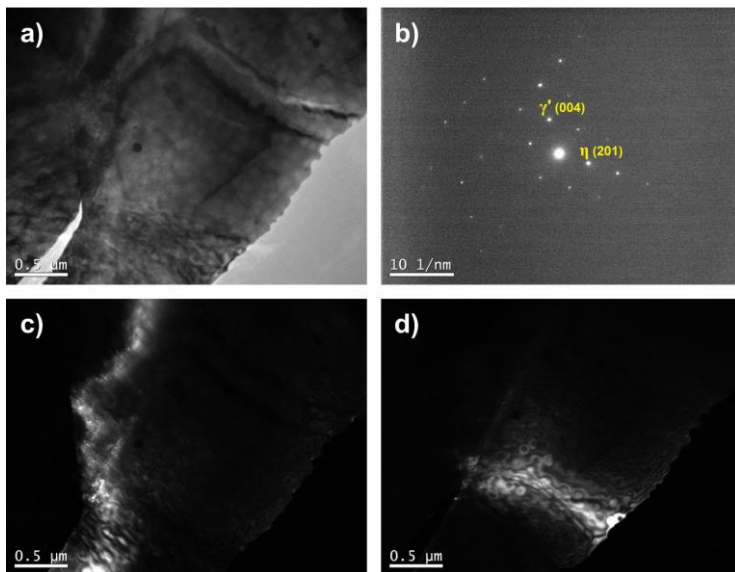


Figura 4.53- Imagens obtidas por MET da liga GTD-111 após solubilização 2 do tratamento TR8: a) Campo claro; b) Padrão de difração; c) Campo escuro do plano (004) de γ' ; d) Campo escuro do plano (201) da fase η .

As figuras 4.53a e b mostram o campo claro e o padrão de difração de elétrons obtido, respectivamente. A figura 4.53c mostra o campo escuro da fase γ' obtido a partir do plano (004). A presença da fase γ' foi observada em uma região com alta concentração de discordâncias e indica proximidade com contorno de grão (região onde não houve total dissolução). Já a figura 4.53d mostra o campo escuro da fase η obtido a partir do plano (201). A precipitação da fase η ocorre durante envelhecimento e, conforme visto na equação 2.10, durante a formação de carbonetos $M_{23}C_6$ no contorno de grão, e sua dissolução também é dificultada.

Na etapa de pré-precipitação a análise por MET permitiu a identificação da formação de novas partículas de γ' . A figura 4.54 mostra a precipitação ocorrida após a etapa de pré-precipitação do tratamento TR8 (1120°C/ 2h). É possível observar partículas com forma cubóide e partículas muito finas e esféricas.

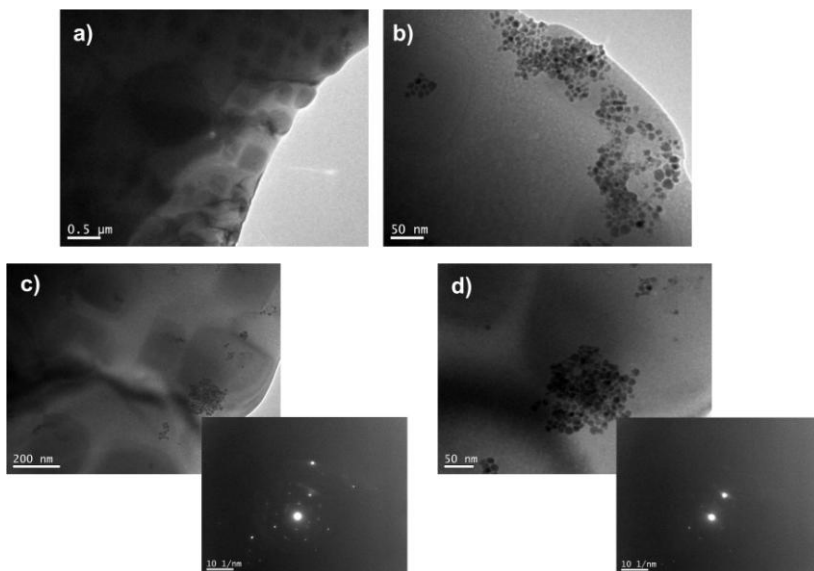


Figura 4.54- Imagens obtidas por MET da liga GTD-111 após pré-precipitação do tratamento TR8: a) Segunda fase cubóide; b) Segunda fase esférica e refinada; c) e d) Regiões com seus padrões de difração.

As figuras 4.54a e b mostram o campo claro na região com partículas cubóides e o campo claro em região com partículas novas (refinadas), respectivamente. Nas figuras 4.54c e d, as regiões analisadas por difração de elétrons mostram os padrões de difração da fase γ' .

A análise dos constituintes durante as etapas do rejuvenescimento também foi realizada ao longo da reprecipitação. A amostra obtida após 12 horas da etapa de reprecipitação do tratamento TR8 foi analisada e seus resultados estão mostrados na figura 4.55. As figuras 4.55a e b mostram o campo claro de uma mesma região com ampliações diferentes. A figura 4.55c mostra a difração de elétrons e a figura 4.55d mostra o campo escuro da fase γ' obtido a partir do plano (004).

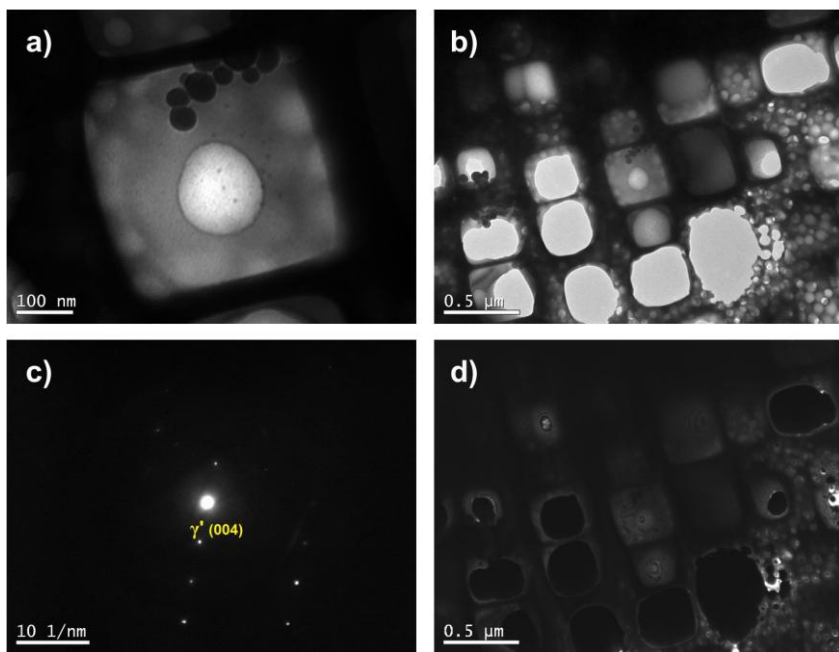


Figura 4.55- Imagens obtidas por MET da liga GTD-111 após 12 horas de reprecipitação do tratamento TR8: a) e b) Campo claro; c) Padrão de difração; d) Campo escuro do plano (004) da fase γ' .

Nota-se que após 12 horas a 850°C a fase γ' reprecipitada já se apresenta em grande quantidade. É possível identificar a presença da fase γ' primária (cuboide) e secundária (esférica e refinada), identificadas no campo escuro (figura 4.55 d).

Ao fim das 24 horas da etapa de reprecipitação do tratamento TR8 os constituintes encontrados na amostra analisada foram a fase γ' e a fase η . Na figura 4.56a o campo claro da região analisada é mostrado e na figura 4.56b o seu padrão de difração. Imagens de campo escuro da fase γ' obtidas através do plano (311) são mostradas nas figuras 4.56 c, e e f, enquanto que do campo escuro da fase η obtido pela difração do plano (102) é mostrado na figura 4.56 d.

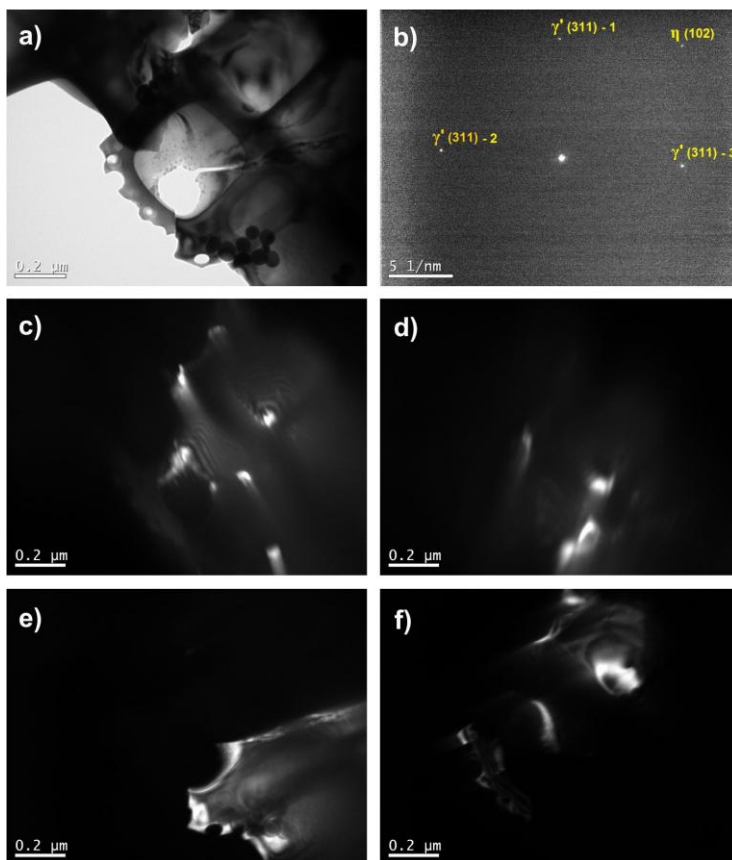


Figura 4.56- Imagens obtidas por MET da liga GTD-111 após 24 horas de reprecipitação do tratamento TR8: a) Campo claro; b) Padrão de difração; c) Campo escuro do plano (311) - 1 de γ' ; d) Campo escuro do plano (102) da fase η ; e) Campo escuro do plano (311) - 2 de γ' ; f) Campo escuro do plano (311) - 3 de γ' .

Novamente, observa-se a presença da fase γ' primária (cuboidal) e secundária (esférica e refinada) (figura 4.56a). Através das imagens de campo escuro nota-se a predominância da fase γ' na microestrutura e alguns precipitados localizados da fase η (figura 4.56d) indicando sua não dissolução durante o rejuvenescimento ou que os parâmetros propiciaram sua formação.

5. CONCLUSÕES

As principais diferenças entre a microestrutura das ligas envelhecidas em serviço (GTD-111 com 38000 e IN-738 com 11000 horas de serviço) com relação à microestrutura original é a perda de coerência entre γ' e matriz (arredondamento e aumento de tamanho de partículas na ordem de 65%) e a precipitação de carbonetos secundários $M_{23}C_6$, como filmes finos nos contornos de grão e ao redor dos carbonetos primários MC.

A formação de filmes contínuos de carbonetos secundários ($M_{23}C_6$) nos contornos de grão é fator fundamental para a vida das pás de turbinas. Por não serem dissolvidos nos tratamentos de rejuvenescimento se acumulam e reduzem o tempo de vida após cada tratamento.

Durante envelhecimento simulado em laboratório, após 250 horas a uma temperatura de 1000°C, a fase γ' da liga GTD-111 já se apresentou incoerente com a matriz e seu tamanho médio de partículas aumentou gradativamente. Após 1000 horas um coalescimento avançado de partículas surge e a microestrutura passa a ficar mais grosseira e com redução de dureza de aproximadamente 23 % (417 para 320 HV).

A cinética do envelhecimento da liga GTD-111, expressa pela equação da teoria do coalescimento, permite a avaliação de pás de turbinas em serviço. Esta equação relaciona a variação do tamanho de partículas com o grau de envelhecimento da liga. Sendo assim, a metodologia sugerida para a avaliação da vida residual das pás envolve apenas a medição do tamanho de partículas γ' coalescidas. O grau de envelhecimento em serviço pode ser determinado, comparativamente aos dados obtidos, e o tempo de serviço para a realização dos tratamentos de rejuvenescimento pode ser avaliado.

Amostra de pá da liga GTD-111 após 38000 horas em serviço foi analisada pela metodologia proposta apresentando uma taxa de coalescimento abaixo do previsto para o material. Este resultado indica que a temperatura atingida pelo material durante operação da turbina foi inferior (estimada em cerca de 800°C) à considerada anteriormente pela própria empresa operadora do equipamento (900°C).

Os tratamentos de rejuvenescimento se mostraram eficazes na redução do tamanho de partículas de γ' e na recuperação dos valores de dureza Vickers. Porém, as temperaturas de solubilização de 1125°C para

a liga IN-738 e 1150°C para a liga GTD-111 não foram suficientes para a total solubilização dos precipitados no interior dos grãos, gerando assim, uma distribuição bimodal com partículas muito grosseiras.

As temperaturas de solubilização de 1175°C e 1190°C apresentaram total dissolução da fase γ' , resultando numa microestrutura homogênea no interior dos grãos após reprecipitação. No entanto, para a liga GTD-111, no tratamento com solubilização a 1190°C, o resultado foi o mais adequado entre os tratamentos estudados, gerando uma microestrutura com partículas γ' de morfologia cuboide (coerente com a matriz). Além disso, apresentaram os maiores valores de dureza (450 HV após TR8, 436 HV após TR7 e 413 HV após TR6). A reprecipitação mais avançada neste tratamento foi favorecida, também, pela maior energia fornecida na etapa de pré-precipitação (1120°C) se comparada com os outros tratamentos (1055°C).

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- No presente estudo utilizou-se somente o efeito da alta temperatura no envelhecimento microestrutural das superligas. A realização de simulação do envelhecimento através de ensaios de fluência permitirá a análise dos efeitos combinados entre temperatura e tensão aplicada. Estas condições seriam mais próximas às condições reais de operação.
- A dureza foi a única propriedade mecânica avaliada no presente estudo, no entanto, a tensão limite de escoamento, por exemplo, e os parâmetros de ductilidade do material também são afetados com o envelhecimento. A utilização de ensaios de tração a quente para a avaliação das propriedades mecânicas e para a estimativa de vida residual após envelhecimento simulado permitiriam maior análise sobre a degradação das propriedades mecânicas.
- Quanto à análise do envelhecimento em serviço, sugere-se a obtenção de mais padrões microestruturais, tanto em condições de envelhecimento intermediário como nas condições adotadas como limite para a submissão de tratamento de rejuvenescimento. Obtendo-se um padrão de coalescimento, a análise da microestrutura em qualquer tempo de vida em serviço, de forma comparativa à equação da teoria do coalescimento calculada, permitirá estimar a vida residual das pás e determinar o tempo para a realização de tratamentos de rejuvenescimento.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, D. C. **Uhlig's corrosion handbook**. Second Edition, Edited by R. Winston Revie, 2000, p. 831-851.
- ALMEIDA, V. A. B. **Obtenção in-situ de intermetálicos Ni/Al**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Paraná. 2003.
- AOKI, K.; IZUMI, O. **Nippon Kinzoku Takkasishi**. 43, 1979, p. 1190.
- AOKI, S. **Proceedings of 2000 international joint power generation conference**. Miami beach, Florida. July 23-26, 2000.
- ASM, AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Failure analysis and prevention**. Metals Handbook. Vol. 11. Ohio: Metals Park, 2002.
- ASM, AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Heat treaters guides: practices and procedures for nonferrous alloys**. ASM International, 1996.
- ASM, AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Heat-resistant materials**. ASM Specialty Handbook, 2002.
- AZEVEDO, C. R. F.; MOREIRA, M. F.; HIPPERT Jr, E. **Superligas à base de níquel (INCONEL 713C)**. Publicação IPT 2767 (Instituto de Pesquisas Tecnológicas). São Paulo, 2001.
- BOYCE, M. P. **Gas Turbine Engineering Handbook**. Elsevier Science, 2011.
- BRADLEY, E. F. **Superalloys – A technical guide**. ASM International, 1988.
- BULLETIN CEB-2. **Corrosion resistance of nickle and nickle-containing alloys in caustic soda and other alkalies**. International Nickle Co., Inc., Huntington, West Virginia, 1973.
- CARTER, T. J. **“Common failures in gas turbine blades”, Engineering Failure Analysis**. vol. 12, no. 2, 2005, p. 237-247.

CHANDRASECKARIAH, H. S.; SESHAN, S. **Microstructural features of investment – cast nickel – base superalloy IN-100.** AFS Transactions, 1995, p. 611-623.

CHANG, E.; CHOU, J. C. **Grain refining and control for equiaxed turbine blade.** Journal of Chinese Foundrymen's Association. 1986, p. 1-6.

CHELLMAN, D.J., ARDELL, A. J. **The coarsening of gamma prime precipitates at large volume fractions.** Acta Metallurgica, 1974, p. 577-588.

CHEVURU, N. S. **Proceedings of 2000 International Joint Power Generation Conference.** Miami, FL, USA, 2000, p. 551-558.

CHEVURU, N.S.; SWAMINATHAN, V. P. **Microstructure and property assessment of conventionally cast and directionally solidified buckets refurbished after long-term service.** International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition. Stockholm: ASME, 1998.

CHEVURU, N. S.; SWAMINATHAN, V. P. **Recovery of microstructure and mechanical properties of service run GTD-111 DS buckets.** International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition. Indianapolis: AMSE, 1999.

CHOI, B. G.; KIM, I. S.; KIM, D. H.; JO, C. Y. **Temperature dependence of MC decomposition behavior in Ni-base superalloy GTD-111.** Materials Science and Engineering A 478, 2008, p. 329-335.

CIESLAK, M. J.; HEADLEY, T. J. ROMIG Jr., A. D. **The welding metallurgy of Hastelloy alloys C-4, C-22 and C-276.** Metallurgical Transactions A (17 A), 1986, p. 2035-2047.

COMMITTEE, A. I. H. **ASM Metals Handbook - Heat Treating.** ASM International, 1991.

CORTEZ, P. M. A. **Estudo microestrutural da superliga de níquel GTD-111 durante o seu envelhecimento e após tratamentos térmicos de rejuvenescimento.** Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia - Universidade do Porto, Portugal. 2014.

DALEO, J. A.; WILSON, J. R.; **GTD-111 Alloy Material Study**. Journal of engineering for gas turbines and power. 1998, p. 375-382.

DECKER, R. F.; SIMS, C. T. **The Metallurgy of Nickel-Base Alloys**. In: Sims, C. T.; HAGEL, W. C. **The Superalloys**. New York: John Willey & Sons. 1972, p. 33-77.

DENNISON, J. P.; WILSHIRE, B. **Fracture 1977**. Proc. 4th Conf. on Fracture. Vol 2. University of Waterloo Press, Waterloo, Ontario. 1977, p. 635-639

DONATCHIE JR., M. J.; DONATCHIE, J. **Superalloys: A technical guide**. 2nd ed. Materials Park. OH. ASM International, 2002.

DURAND-CHARRE, M. **The microstructure of superalloys**. The Netherlands: Gordon & Breach Science Publishers. Amsterdam, 1997.

EL-BAGOURY, N. **Microstructure and mechanical properties of aged nickel base superalloy**. Scholars Research Library, Archives of Applied Science Research 3(2), 2011, p. 266-276.

EL-BAGOURY, N.; NOFAL, A. **A fundição de precisão de superligas à base de níquel**. Revista Fundição e Serviços. Abril, 2010, p. 66-88.

EL-BAGOURY, N.; NOFAL, A. **Microstructure of an experimental Ni base superalloy under various casting conditions**. Materials Science and Engineering A 527, 2010, p. 7793-7800.

EL-BAGOURY, N.; YAMAMOTO, K.; MIYAHARA, H.; OGI, K. **Influence of rhenium and cooling rate on the solidification of Ni base superalloys, Inconel 718**. Materials Transactions, 46 (2005), p. 909-915.

ELDRID, R.; KAUFMAN, L.; MARKS, P. **The 7FB: The Next Evolution of the F Gas Turbine**. GE Power Systems: Schenectady, NY, 2001.

FROST, H. J.; ASHBY, M. F. **Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics**. Cambridge: Pergamon Press, 1982.

GABALDO, S. **Usinagem de componentes para turbinas de aviões.** <http://usinagemsemsegredos.blogspot.com> em 11/07/2011.

GLATZEL, U. **Microstructure and Internal Strains of Underformed and Creep Deformed Samples of a Nickel-Based Superalloy.** Habilitation Dissertation, Technische Universität, Berlin, 1994

GRAF, K.; KUWABARA, E. Y.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. **Plasma Transferred Arc Hardfacing with a Ni-based Alloy.** Materials Week, 2002.

HALE, J. M. **Procedure development for the repair of GTD-111 gas turbine bucket material.** ASME COGEN-TURBO, IGTI-Vol.9: 1994, p. 63-76.

HEILMAIER, M.; MÜLLER, F. E. H. **Journal of metals.** 51 (1999), 23.

HERDA, W. R.; ROMER, W. **Recent experiences with alloy 59 - UNS N06059 (DIN No. 2.4605) in waste incineration plant construction.** CORROSION/95, Paper n. 557, 1995.

KOUNTRAS, A. **Metallographic study of gamma - gamma prime structure in the Ni-based superalloy GTD-111.** Thesis for the Degree of Master of Science in Materials Science and Engineering - MIT, 2004.

LAI, G. Y. **High temperature corrosion of engineering alloys.** ASM International. United States of America, 1997, p. 231.

LVOV, E; NORSWORTHY, D. **Influence of previous operational cycle on the microstructure of rejuvenated Ni-base superalloy gas turbine blades after their return to service.** Proceedings of the 29th Turbomachinery Symposium, 2000, p. 113-124.

LVOVA, E. **A comparison of aging kinetics of new and rejuvenated conventionally cast GTD-111 gas turbine blades.** Journal of Materials Engineering and Performance, V. 16(2), 2006, p. 254-264.

MACEDO, B. S. V. **Estudo do início da corrosão a quente da superliga de níquel IN738 LC pelas cinzas da combustão da celulignina proveniente do bagaço da cana.** Dissertação de Mestrado

em Engenharia e Ciência dos Materiais. UENF (Universidade Estadual do Norte Fluminense). 2005

MANKINS, W. L.; LAMB, S. **Nickel and Nickel Alloys**. ASM Handbook vol2., 9th edition. 1990, p. 428-445.

MEYERS, M.; CHAWLA, K. **Mechanical behavior of materials**. Second edition. Cambridge University Press, (www.cambridge.org/9780521859042), 2009.

OLIVEIRA, T. P. **Estudo da soldagem dissimilar entre aços ASTM P91 e DIN 14MOV6.3 para componentes sujeitos a fluência**. Dissertação de mestrado. Engenharia Mecânica. UFSC. 2010.

PETTIT, F. S.; MEIER, G. H. **Oxidation and Hot Corrosion of Superalloys**. Proceedings of Fifth International Symposium on Superalloys, Pennsylvania. The Metallurgical Society of AIME, 1984, p. 651-687.

PICKERING, F. B.; GLADMAN, T. **ISI Special Report 81**, Iron and Steel Inst., (London:1963), p. 10.

PLANSEE A. G. **ODS Superlegierung**. Technical catalogue. Austria, 2001.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys**. 2nd ed. 1992. p. 271-316.

REED, R. C. **The superalloys: fundamentals and applications**. Cambridge University Press, (www.cambridge.org/9780521859042), 2006.

RICKS, R. A.; PORTER, A. J.; ECOB, R. C. **The growth of gamma prime precipitates in nickel-base superalloys**. Acta Metallurgica 31. 1983. p. 43-53.

SAJJADI, S. A.; NATEGH, S. **A high temperature deformation mechanism map for the high performance Ni-base superalloy GTD-111**. Materials Science and Engineering A307, 2001, p. 158-164

SAJJADI, S. A.; NATEGH, S.; GUTHRIE R. I. L. **Study of microstructure and mechanical properties of high performance Ni-**

base superalloy GTD-111. Materials Science and Engineering A325, 2002, p. 484-489

SAJJADI, S. A.; ZEBARJAD, S. M.; GUTHRIE, R. I. L.; ISAC, M. **Microstructure evolution of high-performance Ni-base superalloy GTD-111 with heat treatment parameters.** 12th International Scientific Conference – Achievements in Mechanical & Materials Engineering, 2003, p. 773-776.

SANDIM, H. R. Z.; HAYAMA, A. O. F.; PADILHA, A. F.; RAABE, D. **Estudo da recristalização da superliga PM 1000.** III Workshop sobre textura. São Paulo, 2006, p. 22-32.

SCHILKE, P. W. **Advanced Gas Turbine Materials and Coatings.** General Electric, vol. GER-3569G, August, 2004, p. 30.

SCHÖN, C. G. **Mecânica dos materiais.** São Paulo: USP, 2007.

SIMS, C. T.; HAGEL, W. C. **The Superalloys.** New York: Wiley, 1972, p. 8-33.

SIMS, C. T.; STOLOFF, N. S.; ILAGEL, W. C. **Superalloys II.** Wiley-Interscience. 1987.

SOARES, C. **"4- Gas Turbine Major Components and Modules", Gas Turbines.** Burlington: Butterworth-Heinemann. 2008, p. 119-166.

STEPHENS, J. J.; NIX, W. D. **Metallurgical transactions. 16A.** 1985, p. 1307.

STEVENS, R. A.; FLEWITT, P. E. J. **Intermediate regenerative heat treatments for extending the creep life of the superalloy IN-738.** Materials Science and Engineering, 50, 1981, p. 271-284.

STEVENS, R. A.; FLEWITT, P. E. J. **Journal of materials science 13.** 1978, p. 367.

STEVENS, R. A.; FLEWITT, P. E. J. **The effects of γ' precipitate coarsening during isothermal aging and creep of the nickel-base superalloy IN-738.** Materials Science and Engineering, 37, 1979, p. 237-247.

SUGAHARA, T.; MOURA NETO, C.; REIS, D. A. P.; HIRSCHMANN, A. C. O.; PIORINO NETO, F. **Estudo do comportamento em fluência da superliga INCONEL 718**. Anais do XV ENCITA, 2009.

SWAMINATHAN, V. P.; LOWDEN, P. **Gas turbine blade life assessment and repair guide**. 1989.

VISWANATHAN, R. **Damage mechanisms and life assessment of high-temperature components**. USA: ASM International, 1995, p. 483.

VOORT, G. F. V.; JAMES, H. M. **Wrought Heat-Resistant Alloys**. ASM Handbook vol9, 9th edition, p. 305-329.

WANGYAO, P.; CHUANKRERKKUL, N.; POLSILAPA, S.; SOPON, P.; HOMKRAJAI, W. **Gamma prime phase stability after long-term thermal exposure in cast based superalloy, IN-738**. Chiang Mai J. Sci. 36(3), 2009, p. 312-319.

WANGYAO, P.; KRONGTONG, V.; TUENGSOOK, P.; HORMKRAJAI, W.; PANICH, N. **The relationship between reheat-treatment and hardness behaviour of cast nickel superalloy, GTD-111**. Journal of Materials and Minerals, V16, N.1, 2006, p. 55-62.

WESTBROOK, J. H.; FLEISCHER, R. L. **Intermetallic Compounds: Principles and Practice**. New York, NY: John Wiley, 1994.

XAVIER, M. D. **Mecanismos de endurecimento da superliga INCONEL 718**. Revista Eletronica de Educação e Tecnologia do SENAI-SP, ISSN: 1981-8270. V.3, n.7. 2009.

YAO, H. T.; XUAN, F. Z.; WANG, Z.; TU, S. T. **A review of creep analysis and design under multi-axial stress states**. Nuclear Engineering and Design, Shanghai, 2007, p. 1969-1986.

APÊNDICE A - P&D Tractebel Energia SA

Um projeto de Pesquisa e Desenvolvimento, regulado pela ANEEL, foi implantado pela empresa Tractebel energia SA, onde uma metodologia para avaliação de pás de turbina a gás e a vapor está sendo desenvolvida. Este projeto, com o título “Estudo de uma metodologia para avaliação de danos e dos tratamentos de recuperação de palhetas de turbinas a gás e a vapor utilizadas em usinas termoeletricas”, está sendo executado por grupo de pesquisa do Labconf (UFSC) e por funcionários da empresa Tractebel Energia SA. A previsão de término é para 2016 .

A Tractebel tem geração termoeletrica de aproximadamente 1250 MW, que depende da disponibilidade das turbinas. As inspeções e os tratamentos de rejuvenescimento microestrutural das palhetas das turbinas a gás (fabricadas em superligas) são feitas por empresa estrangeira, o qual ocasiona dependência tecnologica e perdas economicas. Algumas unidades da Tractebel têm mais de 30 anos e, portanto, o desenvolvimento de uma metodologia e critérios para avaliar a vida residual e sua integridade são importantes para o planejamento otimizado de paradas e substituição de componentes. No caso de turbinas a vapor, as palhetas, de aço inox, são fabricadas por terceiros. Para melhorar o desempenho e vida destas, podem ser desenvolvidos tratamentos térmicos a se realizar antes de colocá-las em serviço.

Com isso, o produto proposto para o projeto é uma metodologia de inspeção de palhetas de turbinas para estimar vida residual e necessidade de tratamento de recuperação microestrutural, além de procedimentos de rejuvenescimento microestrutural por tratamento térmico para prolongar vida de palhetas de turbinas de termoeletricas a gás (superligas) e a vapor (aço inox).

A pesquisa de doutorado aqui descrita trata do segmento do projeto relacionado a superligas (palhetas de turbinas a gás).

APÊNDICE B – Intervalo de Confiança de Medidas

Para os ensaios de medida de tamanho de grão e dureza Vickers os resultados foram tratados e apresentados seguindo-se a seguinte metodologia:

- 1) Cálculo da média aritmética.

$$\tilde{N} = (N_1 + N_2 + \dots + N_i) / i \quad \text{Equação A1}$$

onde:

\tilde{N} = Média aritmética

N_i = Valores medidos

i = Número de medidas

- 2) Cálculo do desvio padrão de cada média calculada.

$$\sigma = \{[(\Delta N_1)^2 + (\Delta N_2)^2 + \dots + (\Delta N_i)^2] / (i-1)\}^{1/2} \quad \text{Equação A2}$$

onde:

σ = desvio padrão

$\Delta N_i = N_i - \tilde{N}$

- 3) Cálculo do intervalo de variação com 95% de certeza.

$$v = 2 \sigma / i^{1/2} \quad \text{Equação A3}$$

onde:

v = intervalo de variação